

École doctorale n° 432 : Sciences et Métiers de l'Ingénieur

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité “ Mécanique ”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Guillaume MALVAULT**

le 27 septembre 2013

**Détermination expérimentale  
de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux  
par l'injection d'un fluide à seuil ou par analyse fréquentielle**

Directeur de thèse : **Abdelhak AMBARI**

Co-encadrement de la thèse : **Azita AHMADI-SENICHAULT**  
**Stéphane CHAMPMARTIN**

**Jury**

**M. Sylvain CHARPENTIER**, P.U., EPHOR, Agrocampus Ouest  
**M. Mustapha HELLOU**, P.U., LGCGM, INSA de Rennes  
**M. Abdelghani SAOUAB**, P.U., LOMC UMR CNRS 6294, Université du Havre  
**Mme. Azita AHMADI-SENICHAULT**, P.U., I2M – TREFLE UMR 5295, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Abdelhak AMBARI**, P.U., LAMPA, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Amine AMMAR**, P.U., LAMPA, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Stéphane CHAMPMARTIN**, M.C.F., LAMPA, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Ahmed OULD EL MOCTAR**, H.D.R., CNRS UMR 6607, Université de Nantes

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur

**T  
H  
È  
S  
E**

*À la mémoire de mon grand-père, Jean.*



# Remerciements

Tant de personnes mériteraient de trouver leurs noms dans ce premier paragraphe, que je ne saurais me résoudre à y inscrire un seul. Ce travail de thèse est le fruit de la collaboration avec mes encadrants, mes prédécesseurs, collègues et homologues d'Angers, mais aussi de Bordeaux. Il a été réalisé au sein de l'équipe ECPS du LAMPA grâce à l'aide d'une allocation du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche.

J'exprime toute ma reconnaissance et mon profond respect au Professeur Abdelhak Ambari pour avoir accepté d'encadrer cette thèse, et d'avoir fait preuve d'une très grande générosité à mon égard : il m'a offert son temps et son énergie malgré toutes ses responsabilités, dispensé son Savoir avec la plus grande attention. Merci de m'avoir ouvert les portes de l'équipe ECPS et fait découvrir la recherche.

Je tiens à remercier particulièrement Antoine Despeyroux, sans qui je n'aurais sans doute pas fait de thèse, pour avoir partagé avec moi son amitié, sa passion du numérique et de la recherche du maillage parfait ; autant de souvenirs qui resteront vifs tant que je randonnerai un peu partout dans le monde - ce n'est pas peu dire. Chacun a besoin d'un exemple pour grandir, merci de m'avoir précédé et su me communiquer ton enthousiasme.

Cette thèse ne serait rien sans les personnes qui m'ont accompagné au quotidien. Je remercie mes co-encadrants, Stéphane Champmartin et Azita Ahmadi-Sénichault. Outre les discussions scientifiques très enrichissantes que nous avons pu avoir, ils m'ont montré divers aspects du métier d'enseignant-chercheur. Mes pensées vont également à Gino Capillo et Vincent Couanet, avec qui j'ai autant partagé les soucis mécaniques et électroniques de mes dispositifs expérimentaux que l'espace de notre bureau. Merci pour votre disponibilité, du professionnalisme dont vous avez fait



preuve, et de votre bonne humeur communicative. Même arrivé tardivement, je suis reconnaissant à Adil El Baroudi pour les nombreuses discussions stimulantes que nous avons eu, sa bonne humeur et sa générosité.

Je remercie chaleureusement les professeurs Mustapha Hellou et Abdelghani Saouab pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de le rapporter et de me prodiguer leurs conseils, ainsi qu'aux professeurs Sylvain Charpentier et Amine Ammar pour avoir participé à mon jury de thèse.

Je suis extrêmement reconnaissant à toute ma famille, au sens le plus large qu'elle prend, et particulièrement à Julie ; Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenu durant ces trois ans, d'avoir été à mes côtés et de continuer à l'être. Mes amis prennent également une place importante dans ce soutien, Merci à Jacques et Gaëlle, à Ewen Marechal, à Raduccu Cherneanu, à Vincent Froger, ainsi qu'à Antonio Rodriguez à qui je souhaite bon courage pour la fin de sa thèse. Puissiez vous trouver votre Voie dans la recherche ou ailleurs.

Enfin, je suis conscient que beaucoup de personnes ont oeuvré pour le bon déroulement de ces trois années. Merci aux documentalistes du centre d'Angers, au bureau du doctorat pour les formations organisées, et tous les autres que je ne mentionne pas ici.

# Sommaire

<b>Nomenclature</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les milieux poreux</b>	<b>3</b>
1.1 Définition d'un milieu poreux . . . . .	3
1.1.1 Description générale . . . . .	3
1.1.2 Le pore : cellule élémentaire de l'écoulement . . . . .	5
1.1.3 Distribution de taille des pores . . . . .	9
1.1.4 Modèles de perméabilité . . . . .	10
1.2 Méthodes de caractérisation usuelles . . . . .	14
1.2.1 Porosimétrie par injection de mercure . . . . .	14
1.2.2 Sorption isotherme . . . . .	20
1.2.3 Autres techniques . . . . .	24
1.3 Conclusion . . . . .	28
Bibliographie . . . . .	29
<b>2 Caractérisation par l'injection d'un fluide à seuil</b>	<b>35</b>
2.1 Introduction . . . . .	35
2.2 Approche théorique . . . . .	36
2.2.1 Introduction aux fluides à seuil . . . . .	36
2.2.2 Ecoulement d'un fluide de type Herschel-Bulkley dans un faisceau de capil- laires parallèles . . . . .	37

2.2.3	Détermination de la distribution de taille de pores à partir de la courbe caractéristique " $Q_V/\nabla P$ " . . . . .	40
2.3	Rhéologie des fluides à seuil disponibles . . . . .	42
2.3.1	Mesures d'un seuil d'écoulement . . . . .	42
2.3.2	Bentonite . . . . .	48
2.3.3	Carbopol 940 . . . . .	52
2.3.4	Emulsions huile/eau . . . . .	56
2.4	Montage et protocole expérimentaux . . . . .	61
2.4.1	Choix de milieux poreux et description statistique . . . . .	61
2.4.2	Description du montage . . . . .	68
2.4.3	Validation du montage . . . . .	71
2.5	Résultats expérimentaux . . . . .	72
2.5.1	Injection dans un capillaire unique . . . . .	72
2.5.2	Distribution bidisperse . . . . .	74
2.5.3	Distribution monomodale polydisperse . . . . .	82
2.5.4	Distribution bimodale polydisperse . . . . .	86
2.5.5	Polyéthylène fritté . . . . .	90
2.6	Conclusion . . . . .	93
	Bibliographie . . . . .	95

### **3 Caractérisation par analyse harmonique 99**

3.1	Approche théorique et analyse . . . . .	100
3.1.1	Écoulement oscillant dans un capillaire . . . . .	100
3.1.2	Détermination de la distribution de taille de pores . . . . .	108
3.2	Montage expérimental . . . . .	109
3.2.1	Paramètres expérimentaux . . . . .	111
3.2.2	Actionneurs . . . . .	112
3.2.3	Capteurs de déplacement . . . . .	114
3.2.4	Capteurs de pression . . . . .	118

3.3	Identification de la fonction de transfert nécessaire à la mesure de l'admittance hydrodynamique . . . . .	119
3.3.1	Modélisation sous forme de filtres . . . . .	120
3.3.2	Détermination de $H_M(\omega)$ avec le pot vibrant . . . . .	121
3.3.3	Détermination de $H_M(\omega)$ avec la came usinée . . . . .	124
3.3.4	Utilisation de l'air . . . . .	125
3.4	Résultats expérimentaux et inversions . . . . .	126
3.4.1	Distribution monomodale polydisperse . . . . .	127
3.4.2	Distribution bimodale polydisperse . . . . .	128
3.4.3	Polyéthylène fritté . . . . .	130
3.5	Conclusion . . . . .	132
	Bibliographie . . . . .	133
	<b>Conclusion générale</b>	<b>135</b>
	<b>A Traitement statistique des données</b>	<b>137</b>
A.1	Calcul d'incertitude-type composée . . . . .	137
A.2	Interpolations et filtres . . . . .	138
A.2.1	Erreur sur les coefficients et la valeur filtrée . . . . .	138
A.2.2	Filtre de Savitzky-Golay . . . . .	139
	<b>B Estimation d'une densité de probabilité à partir de mesures discrètes</b>	<b>143</b>
B.1	Représentation en histogramme d'une distribution . . . . .	143
B.2	Estimation de densités par noyau . . . . .	145
	<b>C Dispositifs expérimentaux pour la méthode harmonique</b>	<b>147</b>
C.1	Dimensionnement du ressort de rappel . . . . .	147
	<b>D Fonctionnement et étalonnage des capteurs</b>	<b>155</b>
D.1	Capteur de pression différentiel - DP103 . . . . .	155
D.1.1	Caractéristiques . . . . .	155

D.1.2	Etalonnage statique . . . . .	157
D.2	Balance de précision . . . . .	159
D.3	LVDT . . . . .	159
D.3.1	Principe de fonctionnement . . . . .	159
D.3.2	Etalonnage statique . . . . .	160
D.3.3	Etalonnage dynamique . . . . .	161





# Nomenclature

## Grandeurs dimensionnelles

$A_{SP}, A_P, A_T$	Surface interne spécifique [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ], surface interne totale [ $\text{m}^2$ ], surface frontale totale de l'échantillon [ $\text{m}^2$ ]
B	Nombre de bandes ou de classes d'un histogramme
$\beta$	Orientation angulaire moyenne d'un pore avec l'horizontale [ $^\circ$ ou rad]
C, $C_i$	Constante quelconque, numérotée pour éviter des confusions
$\delta$	Epaisseur de couche limite [m]
$\eta$	Viscosité dynamique d'un fluide newtonien [Pa.s]
$\varphi(G(\omega))$	Phase de la fonction de transfert $G(\omega)$ [ $^\circ$ ou rad]
$\tilde{g}(\omega) = \frac{\tilde{q}(\omega)}{\Delta P}$	Admittance complexe d'un capillaire ou fonction de transfert d'un système quelconque
$G(\omega)$	
$G'(\omega) = \text{Re}[G]$	Module de stockage (et de perte d'un fluide viscoélastique [Pa]
$G''(\omega) = \text{Im}[G]$	
g	Constante de gravitation, 9,81 m/s <sup>2</sup>
$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{\partial U_i}{\partial x_j}$	Taux de cisaillement d'un élément fluide [s <sup>-1</sup> ]
k	Consistance d'un fluide satisfaisant aux modèles d'Herschel-Bulkley ou de loi puissance [Pa.s <sup>n</sup> ]
K	Perméabilité scalaire (entourée de crochet sous forme tensorielle) [ $\text{m}^2$ ] ou [Da]
L, $L_P$	Largeur de l'échantillon poreux ou distance entre deux points soumis à un gradient de pression, distance parcourue par une particule fluide dans un capillaire [m]



$L_C$	Longueur caractéristique d'un écoulement [m]
$L_e$	Longueur d'entrée dans un capillaire [m]
$\phi, \phi'$	Porosité percolante, porosité totale [-]
$m_i$	Moment statistique d'ordre i de p(r) [m <sup>i</sup> ]
n	Indice de fluidité d'un fluide satisfaisant aux modèles d'Herschel-Bulkley ou de loi puissance [-]
N	Nombre total de pores ou chemins percolants dans l'échantillon poreux
p(r)	Fonction de répartition de taille des pores normalisée [m <sup>-1</sup> ]
r, $r_E$ , $R_0$	Rayon de pore courant ou extérieur si aucune confusion n'est possible avec $r_E$ , rayon extérieur du pore, rayon critique d'invasion d'un pore [m]
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\rho$	Masse volumique [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Tension superficielle [N/m]
$\sigma_X$	Ecart type de la série statistique de la variable X, continue ou non
$\sigma_{KDE}$	Ecart type du noyau gaussien utilisé pour estimer une densité continue à partir d'un échantillon
T	Tortuosité [-]
$\tau_0$	Contrainte seuil [Pa]
$U_P$	Vitesse moyenne à l'échelle d'un pore [m/s]

## Nombres adimensionnels

$\alpha = r/\delta$	Nombre de Womersley, ratio entre le rayon d'un capillaire et l'épaisseur de la couche limite
$He = \rho\tau_0^{(2-n)/n} \cdot \left(\frac{L_C}{k^{1/n}}\right)^2$	Nombre d'Hedström généralisé aux fluide de type Herschel-Bulkley, rapport entre les forces d'inertie et de viscosité corrigée pour un fluide à seuil
$Re = \frac{\rho U^2}{\eta U/L_C}$	Nombre de Reynolds en écoulement stationnaire, rapport entre les forces d'inertie et de viscosité

# Introduction

Dans ce travail, nous avons pour objectif de vérifier expérimentalement la validité et la faisabilité de deux nouvelles techniques, pour la détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux modèle. L'analyse théorique est basée sur l'utilisation d'un faisceau de capillaires polydisperses, à l'instar de toutes les autres méthodes qui étudient ces distributions. Les résultats sont basés sur les solutions des problèmes inverses développés au sein de notre équipe.

La première méthode utilise un fluide à seuil, qui a la particularité de ne s'écouler que sous une contrainte seuil de cisaillement dépendante de la nature du fluide et des conditions thermodynamiques. La mesure du débit d'un tel fluide traversant un milieu poreux en fonction de gradients de pression imposés, permet de balayer le champ de rayons des capillaires percolants constituant ce milieu poreux. L'usage d'un fluide à seuil de type Herschel-Bulkley (mayonnaise) nous a permis de retrouver la distribution réelle choisie au préalable pour construire notre faisceau de capillaires modèle. Le succès de ces mesures dépend de l'ensemble des éléments de mesure utilisés dans le montage que nous avons conçu et mis au point. Nos résultats préliminaires sur un milieu poreux réel (fritté) confirment la validité de cette méthode et permettent dorénavant d'être appliqués à des milieux poreux plus complexes. Ce travail est en cours, en collaboration avec nos collègues du laboratoire TREFLE (Bordeaux).

La seconde méthode utilise l'admittance complexe d'un milieu poreux, mesurée à partir de la réponse en débit à une sollicitation harmonique du gradient de pression. Comme la fréquence de la sollicitation est liée aux rayons des pores par le biais de la profondeur de pénétration hydrodynamique, l'admittance permet de retrouver la distribution de taille de pores par la résolution numérique du problème inverse associé. Le développement d'une technique de mesure utilisant un

pot vibrant et des capteurs de pression dynamique nous a permis de déterminer les différentes fonctions de transfert des éléments de mesure et par conséquent celle du milieu poreux qui constitue son admittance à l'aide d'un analyseur de fonctions de transferts. Ce montage nous a permis d'obtenir des résultats suffisamment précis pour confirmer la validité de cette deuxième technique, dont l'amélioration pourrait nous permettre de mesurer de très petites tailles de pores.

Ce travail débute par une étude bibliographique sur les milieux poreux et les différentes techniques utilisées pour la détermination de la distribution de taille de pores. La deuxième partie est consacrée aux résultats obtenus pour la caractérisation par l'injection d'un fluide à seuil. Enfin, la troisième partie est dédiée à la deuxième méthode basée sur l'analyse fréquentielle. Ce travail est suivi des annexes présentant les méthodes de traitement des mesures, la conception des dispositifs expérimentaux, et l'étalonnage des capteurs.

# Chapitre 1

## Généralités sur les milieux poreux

### 1.1 Définition d'un milieu poreux

#### 1.1.1 Description générale

Qu'ils soient naturels ou manufacturés, les milieux poreux sont constitués d'une matrice solide éventuellement déformable et d'un ensemble de pores. Ces derniers sont des volumes délimités par l'interface matière/vide. On distingue les pores isolés (ou cavités) (fig. 1.1.a) de ceux qui sont interconnectés dans un réseau percolant (fig. 1.1.c), c'est-à-dire traversant de part en part l'échantillon. Il peut exister des bras morts qui sont connectés à ce réseau, ceux-ci ne participent à l'écoulement (fig. 1.1.b). Il peut aussi exister des petits réseaux isolés non percolants. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons exclusivement à la porosité percolante qui est la seule à participer aux caractéristiques de l'écoulement macroscopique. Dans ce cas, la définition d'un pore pourrait être l'unité élémentaire où a lieu l'écoulement traversant de part en part l'échantillon.

Cette définition très générale d'un poreux inclut quasiment tous les matériaux. La fraction volumique d'espace vide (comprise entre 0 et 1) est appelée **porosité**  $\phi$ . Tandis que la porosité effective n'inclut que les pores percolants, la porosité totale inclut les pores isolés et les bras morts. Lorsque l'écoulement au sein du milieu poreux est possible, la capacité à laisser passer un fluide s'appelle la **perméabilité** (en  $m^2$  dans le S.I.).

L'observation de quelques milieux poreux suffit pour appréhender la grande diversité de formes

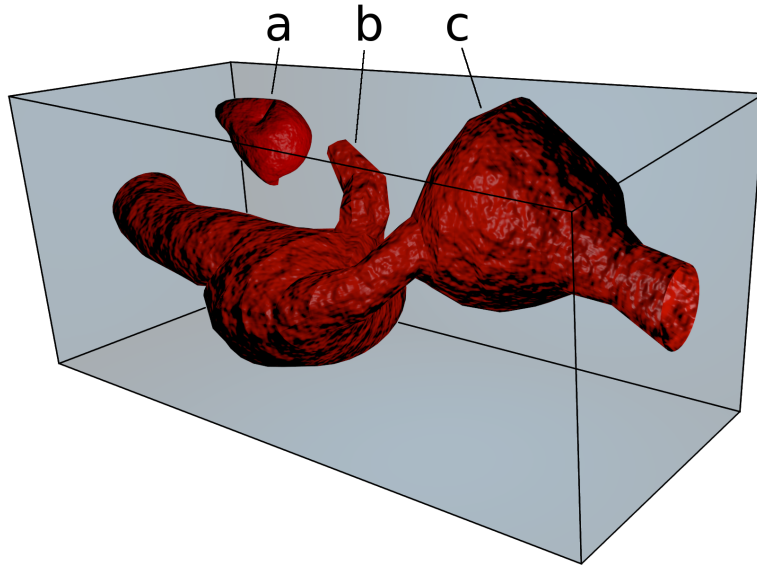


FIGURE 1.1 – Différents types de pores : a-pore isolé, b-bras mort, c-pore percolant

et de tailles au sein d'un même échantillon (fig. 1.2) : une structure poreuse peut soit être organisée d'une manière ordonnée, soit présenter un caractère aléatoire.

Les matériaux poreux naturels incluent les roches sédimentaires et volcaniques, les végétaux et toute forme de matière organique. Les milieux poreux se rencontrent dans de nombreuses applications : Les géosciences étudient par exemple le transport et la dispersion de polluants dans les sols [6, 7], les écoulements dans les nappes phréatiques et la résistance des terrains [8] ; l'industrie pétrolière exploite le caractère percolant des sols pour extraire des hydrocarbures [9] ; la qualité du séchage d'un béton, liée à sa porosité, influe sur sa tenue mécanique [2] ; de même, la microstructure que constitue l'arrangement des cristaux conditionne l'élasticité de la macrostructure ; l'industrie chimique exploite le caractère fractal des milieux poreux qui leur confère une **surface interne spécifique** très grande. Cette caractéristique est commune à tous les échangeurs et constitue actuellement une aire de recherche privilégiée (piles à combustibles, tours solaires, séquestration de  $CO_2$ , stockage de  $H_2$  [10], réacteurs chimiques, etc). La médecine et la biologie utilisent désormais intensivement les milieux poreux pour fabriquer des tissus de remplacement et des prothèses, etc [11]. Enfin, pour se limiter à ces quelques exemples, citons le génie des procédés et le génie chimique, qui utilisent largement toutes sortes de milieux poreux (filtrage, chromatographie, ...).

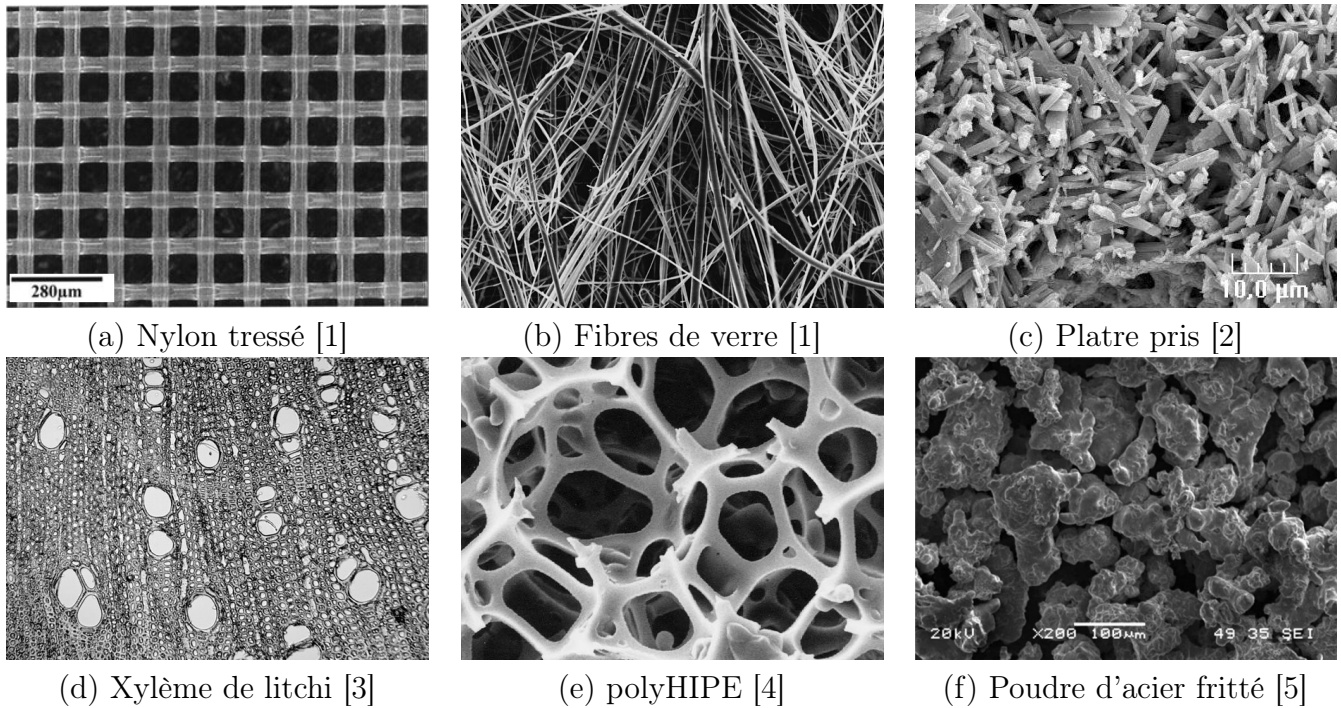


FIGURE 1.2 – Organisation de quelques milieux poreux

La connaissance des trois paramètres (porosité, perméabilité et surface interne spécifique) définis plus loin, dont quelques valeurs typiques sont présentées dans le tableau 1.1, est essentielle, mais pas suffisante pour prédire les écoulements dans des milieux poreux de géométrie complexe. Ils permettent néanmoins de caractériser les milieux poreux en vue de leur utilisation spécifique dans des applications industrielles.

### 1.1.2 Le pore : cellule élémentaire de l'écoulement

Les milieux poreux sont donc constitués de chemins tortueux, de section variable et éventuellement interconnectés. Les paramètres géométriques associés interviennent de façon moyennée à l'échelle macroscopique de l'écoulement. Ils sont englobés dans des modèles de perméabilité, que nous décrirons à la fin de cette partie. Finalement, nous verrons qu'il est possible de caractériser un milieu poreux à partir de l'écoulement auquel il est soumis et que le résultat s'exprime en terme de distribution de chemins préférentiels. Commençons tout d'abord par définir les principales caractéristiques d'un milieu poreux.

Matériaux	Porosité (%)	Perméabilité ( $m^2$ )	Surface interne Sp. ( $m^{-1}$ )
textile	68-76	$3, 8.10^{-1}$	$2, 9.10^3 - 4.10^3$
sable	37 - 50	$2.10^{-3} - 1.8.10^{-2}$	$1, 5.10^4 - 2, 2.10^4$
charbon actif	80 - 85	$3, 9.10^{-10} - 10^{-9}$	$10^9 - 6.10^9$
ciment ordinaire	2 - 7, 6 - 10	$10^{-9} - 2, 3.10^{-3}$	$10^5$
grès (1000 à 1500 m de profondeur)	27	$< 10^{-12}$	$3.10^6$
grès ( $> 3000$ m de profondeur)	10	$> 10^{-16}$	$4.10^4$
os humain (trabeculaire)	50 - 90	$5.10^{-20}$ (longitudinal)	$2.10^4$

TABLE 1.1 – Quelques valeurs de porosité, perméabilité et surface interne spécifique, d’après [12], [10], [13], [14]

### a) Porosité

La porosité totale  $\phi'$  est sans doute la grandeur la plus utilisée. Elle est définie comme le ratio entre le volume total des pores  $V_P$  et le volume  $V_E$  occupé par un échantillon :

$$\phi' = \frac{V_P}{V_E} \quad (1.1)$$

La mesure directe du volume poreux n’est pas aisée, sinon par la destruction de l’échantillon suivie d’un compactage. L’écart entre le volume initial et le volume final est celui des pores,  $V_P$ .

Pourvu que la microstructure soit homogène et isotrope, la porosité mesurée en volume et celle mesurée dans un plan de coupe aléatoire est la même. Une micrographie telle que celle de la roche sédimentaire sur la figure 1.3 se prête parfaitement à cette procédure. Une méthode de détermination stochastique consiste à répéter l’expérience aléatoire  $X_i$  d’un pointage sur la micrographie et lui affecter la valeur 1 si le point tombe dans la partie solide, 0 dans la partie vide. Après un nombre  $N$  important de tirages sans remise (un point ne compte qu’une fois),  $\phi_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$  converge vers  $\phi$ . Avec la numérisation des micrographies, il est désormais possible d’appliquer un seuillage et de compter directement le ratio des pixels blancs et noirs (ce qui équivaut à répéter l’expérience aléatoire pour  $N$  égal au nombre de pixels de l’image).

Pour que les contours (délimitant les parties solides dans le plan de coupe) soient nets, il est souvent nécessaire de requérir à des méthodes de préparation : par exemple, l’injection d’une résine, possédant éventuellement des propriétés optiques particulières, rend la prise de vue plus contrastée.

Dans ce cas, seuls les pores saturés en résine sont révélés et la porosité percolante mesurée.



FIGURE 1.3 – Micrographie d’une roche sédimentaire [12]

Une dernière méthode, nécessitant une instrumentation plus sophistiquée, consiste à évacuer l’air de l’échantillon dans une enceinte vers une seconde, toutes deux de volumes connus. La mesure des pressions dans chacune des enceintes donne immédiatement, d’après la loi de Boyle-Mariotte, le volume de pore effectif.

#### b) Surface interne spécifique

La surface interne spécifique  $A_{SP}$  est l’aire de la surface  $A_P$  délimitant l’interface pore/matrice contenue dans un volume  $V_E$  et est donc homogène à l’inverse d’une longueur :

$$A_{SP} = \frac{A_P}{V_E} \quad (1.2)$$

Cette surface de contact est le lieu des échanges thermique, chimique, électronique, de l’adsorption, du mouillage, etc., entre le fluide et la matrice, d’où l’intérêt de la maximiser dans un volume restreint. Plus la microstructure est petite, plus  $A_{SP}$  est grande.

#### c) Tortuosité

Comme son nom l’indique, la tortuosité  $T$  traduit le caractère sinueux du chemin qu’emprunte une particule fluide pour traverser le milieu poreux. Elle est définie par le ratio entre la longueur



réellement parcourue  $L_P$  à travers l'échantillon et la longueur  $L$  de cet échantillon (fig. 1.4) :

$$T = \frac{L_P}{L} \quad (1.3)$$

On trouve également dans la littérature la définition  $T = (L_P/L)^2$ .

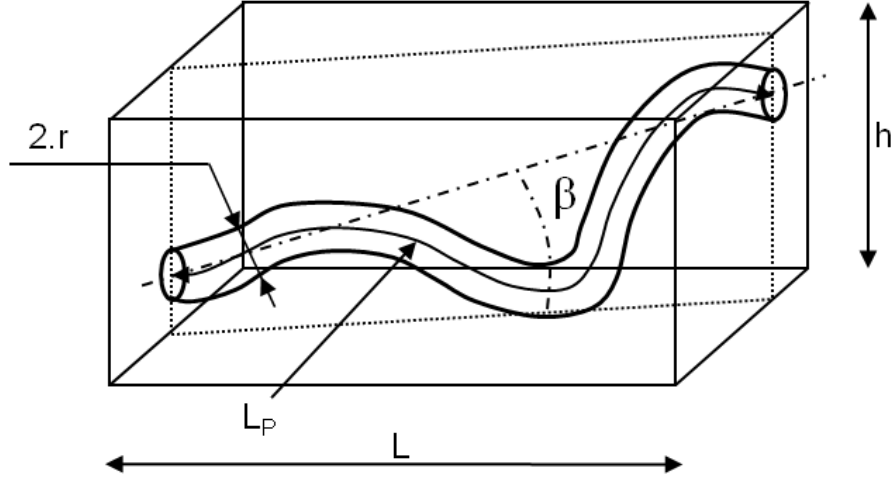


FIGURE 1.4 – Définition des paramètres géométriques de la tortuosité et de l'orientation d'un pore.

#### d) Striction

Lorsque la forme d'un pore varie le long de son parcours, la plus petite section définit une striction. Ces contractions conditionnent l'écoulement des fluides à seuil d'écoulement, quelle que soit l'origine de ce seuil (pression capillaire, adsorption isotherme, thermoporosimétrie, ...), car ce sont les petits diamètres qui contrôlent l'écoulement dans le pore percolant.

#### e) Connectivité

Sauf dans quelques rares cas (les végétaux, par exemple), les pores percolants communiquent entre eux et constituent un réseau. La connectivité  $C$  est le nombre de boucles qu'il est possible de former en passant une seule fois par chaque pore. La connectivité d'une surface fermée est égale au nombre de coupes de "branches" (ou pores, dans notre cas) qu'il est possible de réaliser sans la séparer totalement en deux. Elle permet de construire des modèles de réseaux, de discriminer les

pores isolés et les bras morts du réseau percolant [12].

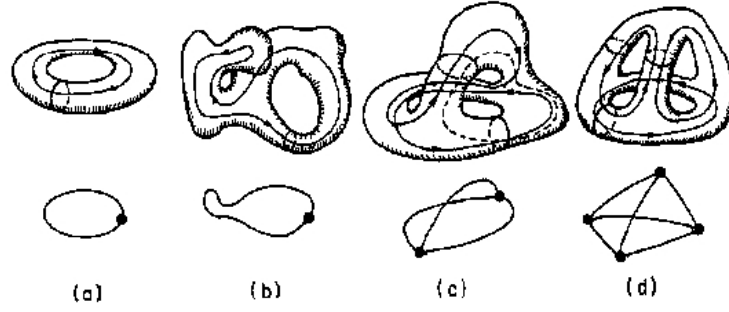


FIGURE 1.5 – Illustration du concept de la connectivité, d’après [12]. a-C=1 ; b-C=1 ; c-C=2 ; d-C=3

### 1.1.3 Distribution de taille des pores

La connaissance des répartitions de la taille des pores est indispensable pour un meilleur contrôle des phénomènes de transport et de transfert ayant lieu au sein des milieux poreux. L’International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)<sup>1</sup> a classé les milieux poreux selon leur taille de pore (de diamètre  $D$ ) comme suit [15] :

- Micropore :  $D < 2nm$
- Mésopore :  $2nm \leq D \leq 50nm$
- Macropore :  $D > 50nm$

Généralement, les pores percolants ont des tailles différentes et des formes qui évoluent le long de l’écoulement. Néanmoins, chaque pore percolant peut être caractérisé par son diamètre hydraulique moyen défini par la relation entre la perte de charge et le débit dans chaque pore. Dans ces conditions, on peut définir une distribution de taille des pores percolants par une description statistique. On construit alors une fonction de **distribution de taille des pores**  $p(r)$ , où  $p(r).dr$  est la proportion de pores dont les rayons sont compris entre  $r$  et  $r + dr$ . La densité de probabilité  $p(r)$  ainsi définie est normée :

$$\int_0^{\infty} p(r)dr = 1 \quad (1.4)$$

---

1. Organisme international, regroupant des sociétés de physique et de chimie, ayant pour but de standardiser le vocabulaire ou les pratiques dans chaque domaine

Cette distribution se caractérise aussi par l'ensemble de ses moments statistiques d'ordre  $i$ , définis par :

$$m_i = \int_0^\infty r^i \cdot p(r) \cdot dr \quad (1.5)$$

La connaissance de tous ces moments permet de décrire totalement la distribution de taille de pores par le biais de la fonction caractéristique  $f_p(\omega)$ , qui n'est autre que la transformée de Fourier de la densité de probabilité :

$$f_p(\omega) = \int_{-\infty}^\infty p(r) \cdot e^{-j\omega r} dr = \sum_{i=1}^\infty m_i \frac{(-j)^i \omega^i}{i!} \quad (1.6)$$

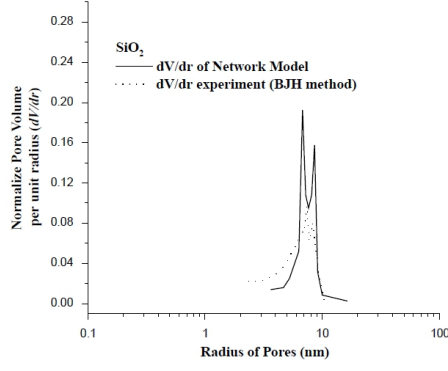
En pratique, nous n'utilisons que les premiers moments, qui interviennent dans des phénomènes physiques particuliers.

Comme évoqué plus haut, même si la définition de la taille d'un pore pose quelques problèmes liés à leur topologie et à l'écoulement, l'IUPAC considère en première approximation que les pores sont cylindriques [15]. Dans son livre [13], Scheidegger définit "le diamètre de pore en tout point de l'espace comme le diamètre de la plus grande sphère que contient localement le pore". Cette notion implique qu'un réseau de pores est constitué de sphères en contact, ce qui est accepté et surtout utilisé dans la modélisation numérique [16, 17]. Dullien se rapproche de la notion de diamètre hydraulique  $D_H = 4.S/P$  utilisée pour les pertes de charge [12], où  $S$  est la section de passage et  $P$  le périmètre mouillé. En 3D, il écrit également que le diamètre hydraulique est égal à  $D_H = 4.V_P/S_M$ , où  $V_P$  est le volume du pore et  $S_M$  la surface mouillée.

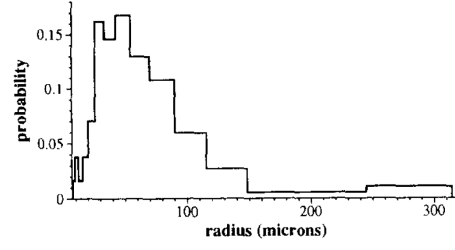
Finalement, la taille des pores dépend de la technique avec laquelle elle a été mesurée. Les figures 1.6 et 1.7 présentent quelques courbes typiques de distributions de taille des pores. Sur la figure 1.7, on retrouve par exemple une distribution trimodale.

#### 1.1.4 Modèles de perméabilité

Henry Darcy montre en 1865 [22], que l'écoulement à travers une colonne de sable présente des similitudes à celui dans un capillaire "*lorsque la vitesse [d'écoulement] est très faible*" (i.e. à faible

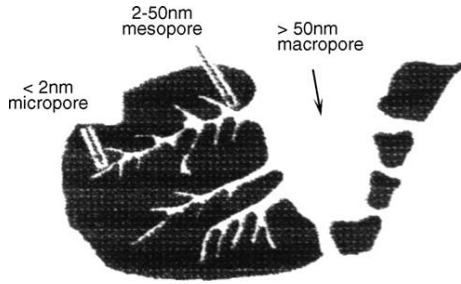


(a) Silicate fritté [18]

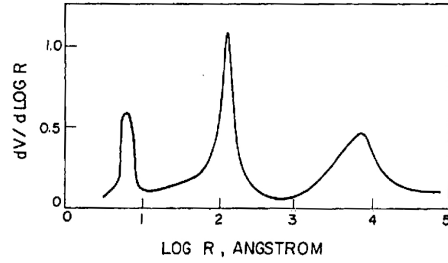


(b) Grès de Fontainebleau (log-normale) [19]

FIGURE 1.6 – Distributions de taille de pores typiques



(a) Micrographie [20]



(b) Distribution trimodale [21]

FIGURE 1.7 – Structure du charbon actif et sa distribution de taille de pores

nombre de Reynolds) et que le débit volumique est proportionnel au gradient de pression à laquelle est soumise la colonne de sable. La loi de Darcy est donnée par :

$$\vec{U} = -\frac{[K]}{\eta} \vec{\nabla} P^* \quad (1.7)$$

où  $\vec{U}$  est la vitesse moyenne macroscopique d'écoulement,  $[K]$  le tenseur de perméabilité<sup>2</sup>,  $\vec{\nabla} P^*$  le gradient de pression motrice et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide. Afin de déterminer la perméabilité dans plusieurs directions, il suffit de mener des expériences monodimensionnelles sur des échantillons orientés et repérés selon les axes de l'étude. Pour revenir à la vitesse moyenne à l'échelle d'un pore  $U_P$ , on a  $U_P = U/\phi$ , où  $\phi$  est la porosité percolante.

Plusieurs types de modèles pour relier la perméabilité à la distribution de taille de pores ont été utilisés dans la littérature. Parmi ceux-là, on peut retenir :

2. Dans le cas d'un milieu inhomogène, la perméabilité  $[K]$  est un tenseur (milieux stratifiés par ex.). Dans le cas homogène et isotrope, ce tenseur se réduit au scalaire  $K$ .

- celui des faisceaux de capillaires, qui considère que le milieu poreux se comporte hydrodynamiquement comme un ensemble de conduits à travers une matrice. Ils peuvent être droits ou courbés, parallèles ou orientés aléatoirement [23], à section constante ou variable.
- Certains auteurs considèrent que le milieu poreux n'est pas un assemblage de vides, mais plutôt un assemblage de solides qui empêchent le fluide de s'écouler uniformément [24, 25, 26]. La perméabilité est alors exprimée en fonction de dimensions caractéristiques des obstacles, c'est-à-dire de la perte de charge introduite par ces obstacles.
- Enfin, les réseaux de pores peuvent être considérés comme formés d'un assemblage d'éléments ayant des conductivités hydrauliques distribuées sur les mailles du réseau. Ce dernier est construit à partir de la connectivité [27]. Cette dernière approche constitue un axe privilégié dans les méthodes de simulation numérique modernes [28].

Parmi ces modèles, nous avons porté notre choix sur celui des capillaires parallèles, comme celui utilisé couramment pour les techniques de détermination de la distribution de taille de pores (partie 1.2). Il est également repris par le modèle de Carman-Kozeny [24]. Celui-ci n'interdit pas de tenir compte de la tortuosité, de la variation de section le long d'un tube de courant, etc.

#### a) Le modèle de capillaires parallèles

En première approximation, il est possible de considérer que l'ensemble du réseau poreux est constitué d'un faisceau de capillaires droits et de rayons identiques. Le débit  $q_P$  dans un capillaire de rayon  $r$  soumis à un gradient de pression  $\nabla P = \Delta P/L_P = \Delta P/L$  est donné par la relation de Poiseuille :

$$Q_P = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{\pi r^4}{8\eta} \quad (1.8)$$

La section de passage est  $\pi r^2$ , donnant une vitesse moyenne locale  $U_P = \Delta P r^2 / 8\eta L$  et une perméabilité

$$K = \frac{\phi}{8} r^2 \quad (1.9)$$

Si, au lieu d'être parallèles, l'orientation des capillaires était distribuée aléatoirement dans toutes les directions de l'espace (modèle de Saffman), la perméabilité équivalente dans une direction d'un milieu poreux ayant le même nombre de pores serait réduite d'un facteur 1/3. Le tenseur  $[K]$  aurait

alors dans chacune de ses trois directions principales la valeur trouvée précédemment.

En deuxième approximation, les rayons sont distribués selon une loi de probabilité  $p(r)$ , tout en conservant l'orientation moyenne dans le sens du gradient de pression. Le débit total est alors la somme des débits élémentaires, mais le gradient de pression reste le même pour tous les capillaires. La perméabilité équivalente est donc la somme des perméabilités :

$$K = \frac{\phi}{8} \int_0^\infty r^2 \cdot p(r) \cdot dr = \frac{\phi}{8} m_2 \quad (1.10)$$

où  $m_2$  est le moment d'ordre 2. Si les canaux sont tortueux, le gradient de pression est réduit d'un facteur  $T$ . Toutes les perméabilités élémentaires sont affectées de la même manière et la tortuosité peut sortir de l'intégrale. On a alors simplement  $K = \phi \cdot m_2 / 8 \cdot T$ .

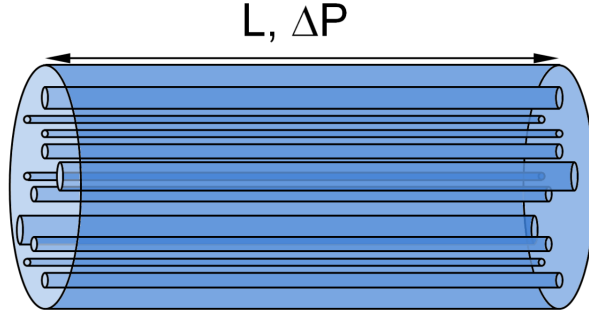


FIGURE 1.8 – Modèle de capillaires parallèles de rayons distribués selon une densité de probabilité  $p(r)$

## b) Le modèle de Carman-Kozeny

Partant du modèle de capillaires parallèles, le modèle de Carman-Kozeny exprime la perméabilité en fonction de la surface interne spécifique. De plus, il intègre un facteur de forme  $k_0$  pour prendre en compte diverses microstructures. La vitesse moyenne locale devient  $U_P = \Delta P \cdot D_H^2 / 16 \cdot L_P \cdot \eta \cdot k_0 \cdot T$ . Le diamètre hydraulique  $D_H$  d'un capillaire s'exprime en fonction de la surface interne et de la porosité par  $D_H = 4\phi / A_{SP}(1 - \phi)$ . On a donc :

$$K_{CK} = \frac{\phi^3}{k_0 T^2 A_{SP}^2 (1 - \phi)^2} \quad (1.11)$$

Dans [24], Carman établit expérimentalement que pour un empilement de sphères de diamètre  $d$  à compacité maximale, la valeur de  $k_0 T^2$  vaut approximativement 5. Dans ces conditions,  $A_{SP} = 6/d$ ; on retrouve la relation d'Ergun [29]  $K = \phi^3 d^2 / 180 (1 - \phi)^2$ .

### c) Conclusion

Une étude expérimentale récente [30] a montré que la surface interne et la porosité sont les paramètres influençant le plus la perméabilité. Des milieux poreux ont été synthétisés de manière à ce qu'un seul paramètre (porosité, tortuosité, surface interne spécifique, ou connectivité) ne change à la fois. Les variations aléatoires de la porosité et de la surface interne, dues au mode de synthèse, ont autant d'effet qu'une variation volontaire de 50% de la connectivité ou de la tortuosité.

Ceci démontre que la perméabilité ne traduit que la structure d'un réseau percolant à l'échelle de l'échantillon et que les propriétés de tortuosité ou de connectivité n'interviennent qu'au second ordre. C'est l'une des raisons pour lesquelles les techniques classiques utilisent les modèles de capillaires parallèles et dont les rayons sont polydisperses.

## 1.2 Méthodes de caractérisation usuelles

De nombreuses méthodes existent pour quantifier les paramètres géométriques des milieux poreux, dont les capacités, avantages et inconvénients sont présentées dans le tableau 1.2. Leurs principes seront détaillés ci-après.

### 1.2.1 Porosimétrie par injection de mercure

#### a) Mouillage et hystérésis

Le mouillage est caractérisé par l'angle  $\theta$  formé par le solide et l'interface fluide/gaz au point triple de contact (fig 1.9.a). Si  $\theta = 0$ , le mouillage est total. Si  $0 < \theta < 90^\circ$ , le mouillage est dit partiel. Enfin, si  $\theta > 90^\circ$ , le fluide est non-mouillant et cherche à minimiser sa surface de contact

Méthode	Capacités	Avantages	Inconvénients	Porosité quantifiée
Porosimétrie par injection de mercure	5 nm à 500 $\mu m$	Large gamme de mesure, informations variées	Toxique, long	Percolante, bras morts
Sorption isotherme	1 à 100 nm	Informations variées	Onéreux	Percolante, bras morts
Thermoporosimétrie ou cryoporosimétrie	1 à 100 nm	Rapide, pas de séchage	Probablement destructif, matériel requis important	Percolante, bras morts
Diffusion d'ondes aux petits angles	1nm à 1 $\mu m$	Hypothèse sur la forme des pores moins restrictive	Onéreux	Toute
Imagerie 2D	1nm au mm	Forme exacte des pores, connectivité	Limité par la résolution optique, destructif	Toute ou percolante si contrastant injecté
Tomographie, imagerie 3D	volume de 500 $\mu m^3$ pour une résolution de 50nm	Forme exacte des pores	Très limité par la résolution	Toute

TABLE 1.2 – Résumé des principales méthodes de caractérisation d'un milieu poreux

avec le solide (fig 1.9.b). Le mercure est un liquide dans les conditions normales de température et de pression qui possède une grande tension de surface ( $\sigma_{LG} = 480mN/m$  à  $25^\circ C$ ,  $\theta \approx 135^\circ$ ). L'intrusion de mercure dans un capillaire de rayon  $r_{cap}$  requiert donc une forte pression  $\Delta P_{cap}$ , donnée par la loi de Laplace :

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\sigma_{LG} \cdot \cos\theta}{r_{cap}} \quad (1.12)$$

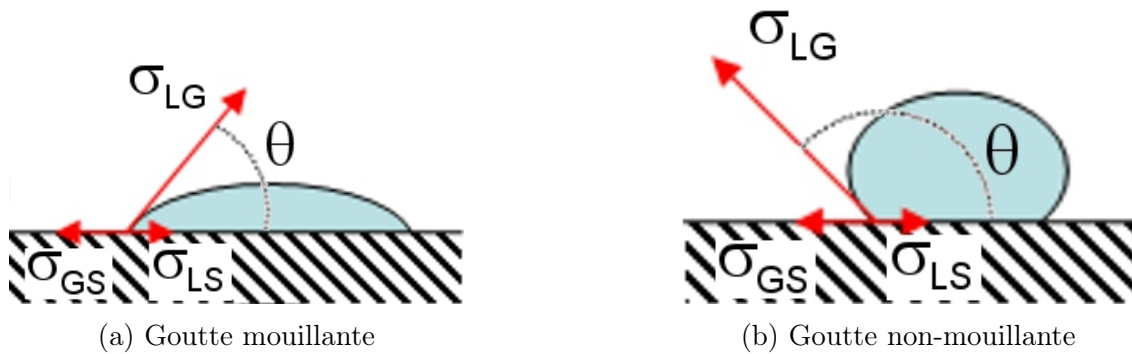


FIGURE 1.9 – Mouillage sur une surface plane

Si plusieurs capillaires de rayons différents se succèdent (fig. 1.10), la première pression  $P_1 =$



$2\sigma_{LG}\cos\theta/R_1$  d'invasion est celle qui correspond au premier rayon  $R_1$ . Le fluide pénètre alors jusqu'au prochain capillaire de rayon inférieur à  $R_1$  (fig. 1.10-b) et se trouve bloqué : c'est l'effet bouteille d'encre. En augmentant progressivement la pression jusqu'à  $P_2$ , le fluide envahit non-seulement la partie 2, mais aussi toutes celles qui suivent, jusqu'à la rencontre d'un capillaire de rayon inférieur à  $R_2$  (fig. 1.10-c).

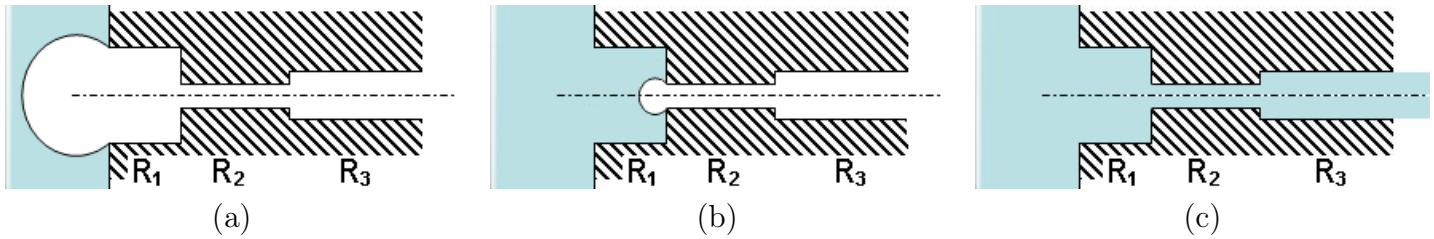


FIGURE 1.10 – Effet bouteille d'encre

L'imbibition est l'action de faire rentrer un fluide dans le milieu poreux et le drainage l'action de l'en extraire. Deux phénomènes concomitants créent un effet d'hystérésis. D'une part, l'angle de contact dynamique  $\theta$  varie à l'avancée et au recul. D'autre part, l'effet "bouteille d'encre" retient une quantité de fluide non-négligeable dans les pores lors du drainage. Cet effet est d'autant plus important que la variation de section dans le pore est grande.

## b) Une méthode mise au point par Purcell

Purcell [31] présente en 1949 un montage expérimental (fig. 1.11) permettant d'injecter du mercure, par contrôle de la pression. Le protocole est le suivant :

- L'air est extrait d'une enceinte F contenant le milieu poreux afin de vider les pores autant que possible.
- Le mercure pénètre dans l'enceinte à une pression inférieure à la première pression capillaire, jusqu'à un niveau de référence sur un axe vertical gradué H.
- Une bouteille d'azote sous haute pression (450 MPa) permet d'augmenter la pression exercée sur le mercure par paliers successifs et d'envahir une nouvelle fraction volumique de pores. Entre chaque palier, la pression d'injection permet d'une part de vaincre les forces de capillarité et d'autre part les forces visqueuses durant la phase d'écoulement. Après un temps

de relaxation relativement grand donné par la relation de Washburn, les forces visqueuses deviennent négligeables devant les forces de capillarité et l'équation de Laplace prédomine. Appelons  $P_i$  la pression à l'étape  $i$ ,  $r_i$  le rayon correspondant déduit de la loi de Laplace et  $dr_i = r_{i+1} - r_i$  l'incrément de rayon.

- Le piston A permet de rattraper le niveau initial de référence et de lire la variation de volume  $\delta V_i$  à l'aide d'une règle graduée et d'un vernier. Il est important de noter que la variation de volume mesurée n'est pas rigoureusement égale au volume des pores dont le rayon est compris entre  $r_i$  et  $r_{i+1}$ . Il faut pour cela utiliser un modèle de faisceau de capillaires dont les rayons sont distribués selon une densité de probabilité  $p(r_i)$  à cause de l'effet bouteille d'encre.
- Enfin, la pression est ramenée selon le même processus à une atmosphère, afin d'acquérir une courbe de drainage.

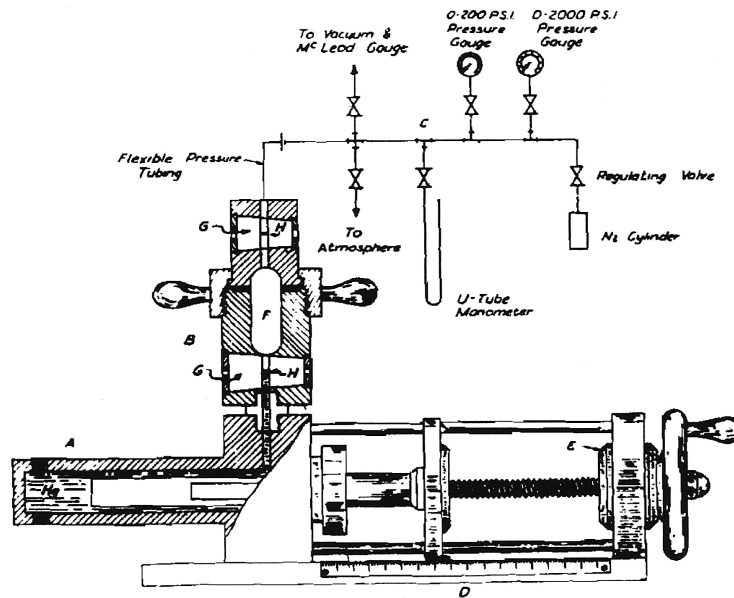


FIGURE 1.11 – Dispositif expérimental présenté par Purcell [31]

Le premier résultat obtenu par cette méthode est le **volume de pores percolants**  $V_P$ , par lecture directe du volume de mercure drainé.

Considérant que l'énergie nécessaire pour déplacer l'interface de mercure est fournie par la pression dans un processus réversible (i.e. sans hystérésis), le **surface interne** est donnée par

[32]:

$$A_P = \frac{-\int_0^V P.dV}{\sigma_{LG}.\cos\theta} \quad (1.13)$$

La proportion de volume imbibé ou drainé à chaque incrément de pression par rapport au volume poreux total correspond exactement à la définition de **la distribution de taille de pores** :

$$p(r_i).dr_i = \frac{\delta V_i}{V_P} \quad (1.14)$$

**La gamme des rayons mesurables** par porosimétrie à mercure est entièrement liée à l'échantillon. La limite supérieure est atteinte lorsque la différence de pression entre la surface haute et la surface basse de l'échantillon est suffisante pour envahir les plus grands pores. Sur un échantillon de seulement 1 cm de hauteur, le rayon correspondant est de 500  $\mu m$ . La limite inférieure est déterminée par la résistance mécanique du matériau. C'est autour de 450 MPa de pression d'injection du mercure, que l'intégrité des échantillons est souvent remise en question [32]. De plus, la matrice solide doit conserver sa forme, ce qui limite davantage la pression maximale admissible. Il est donc possible de mesurer des rayons jusqu'à quelques nanomètres.

Entre deux mesures, **le temps d'équilibrage**  $t$  nécessaire au mercure pour envahir le volume qui lui est disponible est donné par la relation de Washburn [33] :

$$t = \frac{4.\eta.L_P^2}{\rho g(h - L_P.\sin\beta) + 2.\sigma_{LG}.\cos\theta/r} \cdot \frac{1}{r^4} \quad (1.15)$$

Le débit à travers un capillaire de longueur  $L_P$  et de rayon  $r$  est donné par la relation de Poiseuille, pour laquelle le gradient de pression provient de la pression hydrostatique enveloppant l'échantillon et de la pression capillaire. Parmi les hypothèses formulées, l'échantillon a une hauteur  $h$  et le capillaire une orientation  $\beta$  dans un plan vertical (fig. 1.4 page 8). Les temps sont extremums pour  $\beta = 0$  et  $\beta = \pi/2$ . En outre, en négligeant la pression hydrostatique devant la pression capillaire, le temps de parcours varie en  $1/r^3$ ! On comprend donc qu'une porosimétrie au mercure est très longue et qu'en pratique les temps de relaxation ne sont pas tout à fait respectés.

### c) Limites de la porosimétrie au mercure

Malgré la richesse des informations fournies et les cinq décades de rayons mesurables, la porosimétrie au mercure souffre de certains inconvénients :

- Tout d'abord, la toxicité du mercure complique le protocole expérimental, sans parler des déchets qu'il faut traiter.
- Ensuite, il n'existe pas de moyen pour mesurer l'angle de contact entre la matrice solide et l'interface mercure/vide in-situ. Il n'est qu'estimé sur une surface plane de même composition chimique que la matrice. Or, la qualité du mouillage est influencée par l'état de surface, notamment par les micro-rugosités [34] et la présence de corps étrangers (poussières, humidité..). La préparation de l'échantillon requiert donc un nettoyage et un séchage précautionneux (fig. 1.12), qui risquent de l'endommager.
- S'il existe désormais des machines qui proposent de scanner la distribution de taille de pores en cinq minutes, elles font appel à un grand nombre de corrections et n'en donnent qu'une estimation qualitative (fig. 1.13).

Une partie de ces inconvénients peut être atténuée avec l'utilisation d'algorithmes de traitement, notamment en corrélation croisée avec des résultats issus de sorption isotherme.

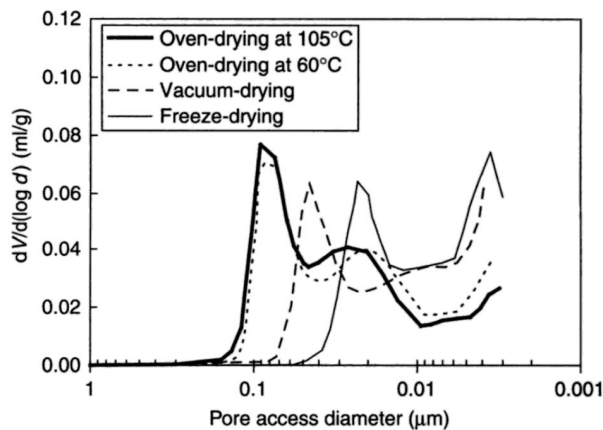


FIGURE 1.12 – Effet de la méthode de séchage sur la distribution de taille de pores mesurée [35]

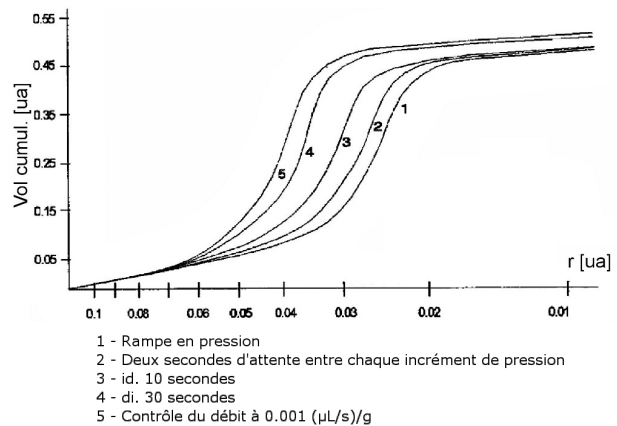


FIGURE 1.13 – Influence du protocole d'injection sur la taille des pores et le volume poreux cumulé [32]

### 1.2.2 Sorption isotherme

L'adsorption est un dépôt moléculaire de gaz sur une surface solide (adsorbant) (fig. 1.14, la désorption son retrait. Ces phénomènes sont regroupés sous le terme de sorption. Tirant leur origine des interactions de type Van der Waals, ils sont sensibles à la courbure de l'adsorbant. Mis en oeuvre dans un milieu poreux, ils fournissent des informations sur la distribution de taille de pores.

#### a) Protocole expérimental

L'expérience consiste à faire le vide dans un premier temps autour du milieu poreux, puis à alimenter en gaz la chambre qui contient l'échantillon. La pression est augmentée en une succession de paliers stables jusqu'à la pression de vapeur saturante. À chaque palier, la masse de l'échantillon est enregistrée en même temps que le rapport entre la pression du gaz et la pression de vapeur saturante,  $P_+ = P/P_{sat}$ . Enfin, une courbe de désorption est acquise en retournant à l'état initial de la même manière. La température choisie est proche de la température de condensation à pression atmosphérique. Le gaz le plus couramment utilisé est le diazote ( $T_{liq} \approx 77K$ ).

#### b) L'adsorption physique

Deux types d'adsorption existent. L'une est chimique et irréversible : les atomes de gaz réagissent avec la surface pour se déposer sous forme d'un troisième composé. L'autre est physique, réversible et ne fait intervenir que la pression relative  $P_+$ . Seul ce dernier type est utilisé pour la mesure de taille des pores et fait l'objet de cette partie 1.2.2. L'espèce chimique du gaz est inchangée et quasiment tous les gaz peuvent être adsorbés.

Pour qu'il y ait adsorption, les molécules de gaz doivent bien sûr arriver jusqu'à la surface, ce qui se traduit par de la diffusion au sein du milieu poreux pour atteindre les pores à coeur (fig.1.14.a). Cette considération basique limite la taille des échantillons pour un temps de diffusion donné.

Pour  $P_+ \ll 1$ , le gaz s'accroche à l'adsorbant sur des sites ponctuels. Simultanément, l'adsorbat cède son énergie d'adsorption  $E_{Ads}$  (fig. 1.14.b). Tant que la pression n'atteint pas une valeur

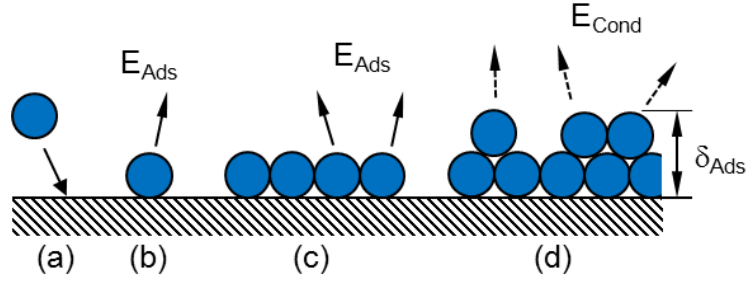


FIGURE 1.14 – Principe de l’adsorption physique : a-Diffusion à proximité de la surface ; b-Adsorption sur sites isolés ; c-Adsorption monocouche ; d-Adsorption multicouche

critique, représentée par le point B sur les courbes II et IV fig. 1.15, ou exceptionnellement  $P_+ = 1$  sur la courbe I de la même figure, le gaz continue de s’adsorber sur la matrice, jusqu’à former une monocouche atomique uniforme compacte (fig.1.14.c). Le modèle de Langmuir est alors applicable [36]. Cet état permet uniquement de déterminer la surface interne spécifique.

Lorsque la pression se rapproche de la pression de vapeur saturante, le dépôt de gaz devient multicouche hétérogène (fig. 1.14.d). Les hypothèses émises par S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller pour mesurer le volume adsorbé sont les suivantes [38] :

- Les molécules de gaz peuvent s’adsorber sur un nombre de couches infini.
- Les interactions d’une couche à l’autre sont de même type que celles que Langmuir a définies pour la première couche.
- Les propriétés d’adsorption et de condensation du gaz sont les mêmes quelle que soit la couche.

La transition entre les deux régimes ( $P^+ > 1$  et  $P^+ \leq 1$ ) est également caractérisée par la libération d’une énergie beaucoup plus grande pour la formation de la première couche que pour les suivantes. C’est sur ce point de transition que  $V_{mono}$  est déterminé. Comme pour l’adsorption monocouche,  $V_{Ads}$  est déterminé par pesée.

Quant à l’épaisseur de la couche adsorbée  $\delta_{Ads}$ , de nombreuses méthodes permettent de l’obtenir. Lorsqu’il n’y a que quatre à cinq couches, il est envisageable d’utiliser la formule de Langmuir [38]. Il existe par ailleurs les méthodes empiriques d’Hasley, Harkins et Jura [39], Jaroniec et. al., ou

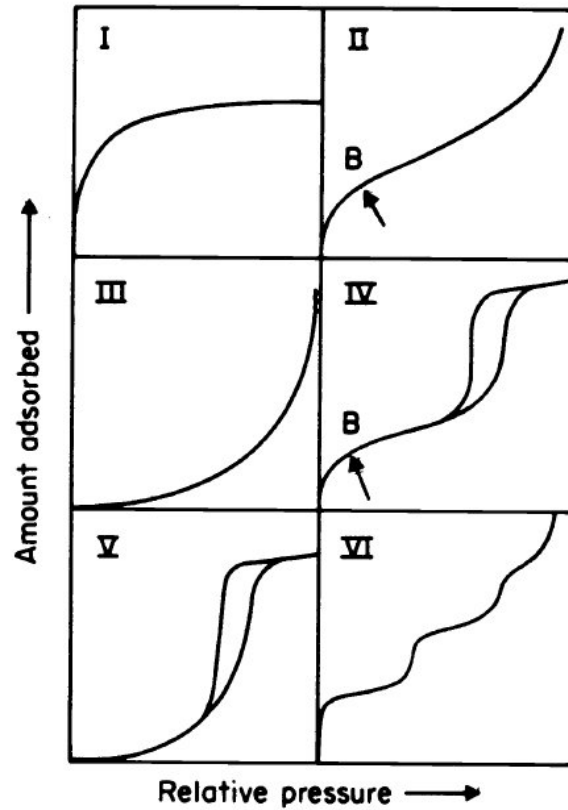


FIGURE 1.15 – Classification des courbes d’adsorption/désorption, d’après l’IUPAC [37]

encore de Broekhoff de Boer, parmi lesquelles il faut choisir selon la forme de la courbe d’adsorption. D’une manière pratique, l’épaisseur de la couche est limitée par la taille des pores.

### c) Désorption et hystérésis

Lorsque  $P = P_{sat}$ , les pores sont remplis du fluide désormais à l’état liquide par condensation capillaire. La désorption est la libération progressive des molécules liquides sous forme gazeuse. Cette fois-ci les atomes récupèrent de l’énergie, la réaction est endothermique. Cette étape de la mesure est décrite par l’équation de Kelvin-Laplace (1.16), qui établit le fait que la courbure d’une interface empêche davantage l’évaporation d’un liquide qu’une surface plane. On mesure donc le volume de liquide évaporé en fonction du rayon de courbure moyen de l’interface liquide/gaz.

$$\frac{2.\sigma_{LG}}{r_K} = -\frac{R.T}{V_{mol}}.\ln(P_+) \quad (1.16)$$

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température en Kelvin,  $r_K = r - \delta_{Ads}$  est le rayon de Kelvin. L'angle de contact  $\theta$  entre l'interface liquide/gaz et le solide peut être considéré comme nul, étant donné qu'au moins une couche de molécule est déjà présente sur la surface (fig 1.16).

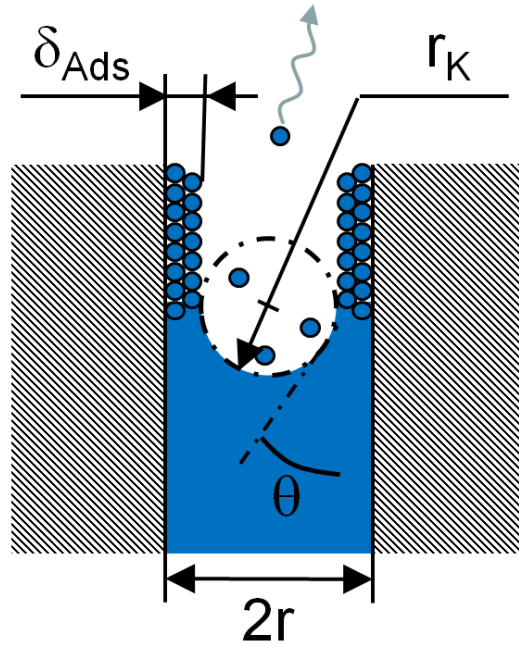


FIGURE 1.16 – Définition du rayon de Kelvin, position de l'interface liquide/gaz lors de l'évaporation

#### d) Exploitation des courbes de désorption

La forme des courbes des hystérésis (fig. 1.15), qualifient **la forme et la gamme de taille de pores** [37, 40] :

- Le type I ne présente que la partie concave, caractéristique du dépôt monocouche de Langmuir. Le solide est microporeux ( $D < 2 \text{ nm}$ ).
- Le type II, sans hystérésis de désorption, révèle la présence de mésopores ( $D > 50 \text{ nm}$ )
- Le type III représente des solides non-poreux.
- Bien que le type IV ait une courbe d'adsorption similaire au type II, il se dénote par la présence d'hystérésis.
- Le type V est rare dans le sens où les interactions entre l'adorbant et le gaz sont faibles. Il existe cependant une porosité; il est conseillé de changer de gaz.



- Enfin, le type VI révèle une surface non-homogène, les couches se remplissent brutalement.

Enfin, la dernière information fournie par cette méthode est la **distribution de taille de pores**, en traitant la désorption avec l'équation de Kelvin-Laplace et la méthode BJH [41]. Cette dernière tient compte du fait que le volume de désorbat mesuré provient non seulement du changement de phase dans les pores en cours de mesure, mais aussi de la réduction de l'épaisseur des couches dans tous les pores de rayon supérieur. La distribution est obtenue par traitement de la branche de désorption. En effet, l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase condensée est plus stable [40].

La gamme de rayons qu'il est possible de mesurer s'étend de quelques couches atomiques (1 nm) à la portée des interactions de Van der Waals (100 nm). De plus, il est fréquent d'observer un pic vers 2 nm lié à l'instabilité du ménisque [42] (fig. 1.17). L'IUPAC recommande d'acquérir au minimum cinq points par branche (partie antérieure et postérieure au point B), ce qui permet d'économiser du temps.

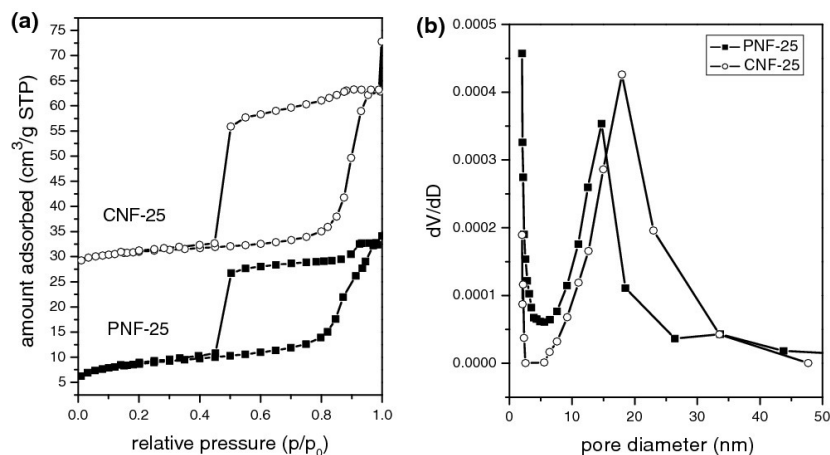


FIGURE 1.17 – Courbes d'adsorption et de désorption isotherme (a) et leurs distributions de taille de pores correspondantes (b) de deux nanotubes de carbone [43]

### 1.2.3 Autres techniques

#### a) Thermoporosimétrie

La thermoporosimétrie exploite l'influence du confinement sur la réduction de la température du point triple d'un corps  $T_0$ . Un liquide (de l'eau ou du benzène) sature un milieu poreux et

est soumis à une baisse de température jusqu'à congélation progressive dans les pores. L'énergie latente de solidification ou de fusion  $E_{mes}$  extraite quantifie la matière qui a changé d'état à une température donnée et correspond à un rayon de pore. Cette technique a été proposée par Kuhn [44] et améliorée par Fagelund [45], puis par Brun et. al. [46]. L'expérience fournit des couples de points  $\{T_i, E_i\}$  qui sont les températures d'asservissement et les énergies mesurées.

La relation de Gibbs-Thomson permet de retrouver le rayon de capillaires supposés cylindriques via la courbure de l'interface solide/liquide :

$$\frac{2.\sigma_{LS}}{r_K} = \frac{\Delta H_s(T)}{V_{mol}} \frac{T - T_0}{T_0} \quad (1.17)$$

$V_{mol}$  est le volume molaire du liquide,  $\Delta H_s(T)$  l'enthalpie molaire de solidification à la température T.  $\sigma_{LS}$  est la tension interfaciale entre le liquide et le solide. La présence de liquide adsorbé sur la matrice oblige également à tenir compte de l'écart entre le rayon de Kelvin  $r_K$  et le rayon de pore  $r$ .

En parallèle, la fraction volumique poreuse dont le rayon vaut  $r_i$  est

$$\frac{V_i}{V_P} = \frac{E_i}{\Delta H_s} \cdot \frac{V_l}{V_P} + \delta_{Ads}(r_i) \cdot \frac{A_{P,i}}{V_P} = p(r_i) \cdot dr_i$$

Beurroies et al. [47] expliquent la présence d'hystérésis entre le processus de fusion et de solidification par la similitude qu'il existe d'une part entre la fusion qui s'effectue des parois vers le centre et l'adsorption et d'autre part la solidification qui se propage à partir de sites de nucléation situé au col des pores et l'évaporation. Ils en tirent la conclusion que les types définis par l'IUPAC s'appliquent également à la thermoporosimétrie (fig. 1.18). La gamme de rayons de pores scannée dépend du solvant employé, mais reste du même ordre de grandeur que pour l'adsorption isotherme. En revanche, cette technique nécessite un matériel plus sophistiqué et est donc moins utilisée que les précédentes. En outre, les cycles de solidification/fusion peuvent endommager la structure poreuse.

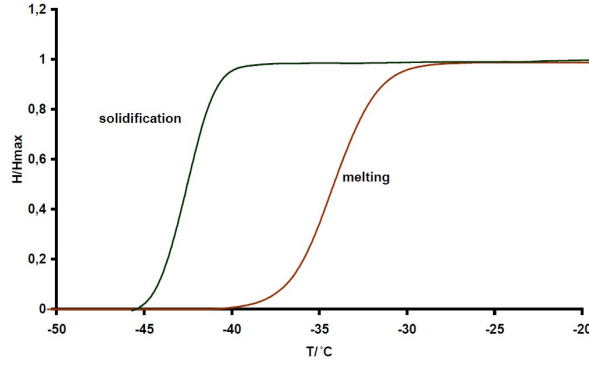


FIGURE 1.18 – Cumul des énergies de fusion et de solidification (normalisées) en fonction de la température [47]

La cryoporométrie fait subir exactement les mêmes phénomènes au milieu poreux que la thermoporométrie. La différence réside dans le fait que le volume de la phase liquide est mesuré par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN). Pour obtenir une énergie  $E_i$ , la thermoporométrie intègre le flux thermique sur le temps nécessaire au volume de matière pour changer de phase et est par conséquent limité par le plus petit flux mesurable. En revanche, la RMN permet l'acquisition d'un signal directement proportionnel au volume de liquide [48].

## b) Diffusion d'ondes aux petits angles

La diffusion d'ondes aux petits angles consiste à bombarder un faisceau de rayon X ou de neutrons de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0$  sur un échantillon et à mesurer l'intensité de la tâche diffusée sur un écran en fonction de l'angle  $\theta$  que forme le rayon diffusé avec le rayon initial. Les angles sont relativement petits, puisqu'un cône de  $5^\circ$  permet de déterminer la distribution pour des rayons supérieurs à 1nm. Notons cependant que plus l'angle est petit, plus le rayon mesuré est grand [49].

Une hypothèse est émise concernant la forme des pores, son volume  $V_r$  et sa surface interne en fonction de sa taille caractéristique  $r$ . Un facteur de forme  $F(\theta.r)$  amortissant l'intensité du signal pour un objet de type "pore" est calculé, puis est intégré dans une équation à noyau :

$$I(\theta) = I_0 \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)^2}{V_T} \int_{R_{min}}^{R_{max}} V_r^2 \cdot F(\theta.r) \cdot p(r) \cdot dr \quad (1.18)$$

$(\rho_1 - \rho_2)^2/V_T$  est le facteur de contraste de densité électronique ou nucléaire selon le type de rayon diffusé,  $R_{min}$  et  $R_{max}$  sont les rayons minimal et maximal de l'intervalle scanné et  $p(r)$  la distribution de taille des objets.

Cette méthode permet de prendre en compte la forme du pore, moyennant quelques hypothèses à priori sur la forme de l'objet poreux. Toute la porosité est mesurée, mais aucune distinction n'est faite entre les pores isolés et les pores interconnectés. D'après les propriétés de l'objet de type "pore", il est possible d'accéder aussi bien à la distribution de taille de pores en terme de volume qu'en terme de surface interne. En revanche, cette technique nécessite une source de rayonnement puissante et un matériel optique onéreux.

### c) **Imagerie 3D**

La tomographie désigne l'ensemble des méthodes qui consistent à recomposer tridimensionnellement des objets à partir de mesures planes réalisées depuis l'extérieur. Elles sont donc non-destructive. On distingue parmi celles-ci :

- l'IRM, qui consiste à mesurer la relaxation magnétique d'atomes possédant un moment magnétique et préalablement soumis à une impulsion électromagnétique. L'unique étape de préparation de l'échantillon est sa saturation en eau [50].
- la tomographie par rayons X, qui utilise l'atténuation de l'intensité du flux irradiant dans plusieurs directions pour déduire la position spatiale de la matière. L'atténuation est supposée linéaire en fonction de la quantité de matrice solide traversée et est une propriété du matériau. De plus, le contraste d'atténuation entre la matrice solide et l'environnement doit être significatif. Aucune préparation particulière n'est requise, mais les échantillons sont limités en taille. La résolution d'une tomographie à source de rayons X synchrotron est de l'ordre du nanomètre, tandis qu'elle est de 100nm pour une source classique. En revanche, le volume scanné est assez faible (quelques  $10^{-4}\text{mm}^3$ ) [51].

## 1.3 Conclusion

Les techniques d'adsorption isotherme, porosimétrie à mercure et thermoporosimétrie sont toutes basées sur l'existence d'un seuil lié soit à la pression, soit à la condensation capillaire et à un changement de phase dans le cas de la thermoporosimétrie. Ce seuil, relié aux rayons de pores, permet de les scanner par une évolution contrôlée de paramètres thermodynamiques. Toutes ces techniques utilisent le modèle de capillaires parallèles, qui, malgré sa simplicité, traduit bien la distribution de taille de pores percolants.

Les méthodes usuelles présentées ici ont toutes leurs potentialités, mais présentent de nombreux inconvénients, comme le temps de mesure (24h pour l'injection de mercure ou l'adsorption isotherme), la destruction de l'échantillon (fortes pressions, cycles de fusion/solidification dans les pores, ou même découpe), le coût des instruments (microscopie, canons à rayons X), ou encore les risques environnementaux (toxicité du mercure). Notre équipe ECPS met actuellement au point deux méthodes innovantes de mesure de distribution de taille de pores, qui ne présentent aucun de ces inconvénients. Le modèle de milieux poreux employé est celui du faisceau de capillaires parallèles et dont les rayons sont polydisperses.

# Bibliographie

- [1] MILLIPORE. Catalogue de filtres, 2010. [http://www.millipore.com/lab\\_filtration/clf3/filterdiscs](http://www.millipore.com/lab_filtration/clf3/filterdiscs).
- [2] J. SANAHUJA. *Impact de la morphologie structurale sur les performances mécaniques des matériaux de construction : application aux plâtres et à la pâte de ciment*. PhD thesis, Ec. Nat. des Ponts et Chaussées, 2008.
- [3] DAMOUR. *Bases théoriques et approches expérimentales de la modélisation des effets de la contrainte hydrique sur les échanges gazeux foliaires du manguier et du litchi*. PhD thesis, Faculté des sciences et technologies de la réunion, 2003.
- [4] G. AKAY, M.A. BIRCH, and M.A. BOKHARI. Microcellular polyhipe polymer supports osteoblast growth and bone formation in vitro. *Biomaterials*, 2003.
- [5] H.P. TANG, J.Z. WANG, J.L. ZHU, Q.B. AO, J.Y. WANG, B.J. YANG, and Y.N. LI. Fractal dimension of pore-structure of porous metal materials made by stainless steel powder. *Powder Technology*, 217(0):383 – 387, 2012.
- [6] C. ZHAO, A. ORD, and B. E. HOBBS. *Fundamentals of computational geoscience*. Springer, 2009.
- [7] G. DE MARSILY. *Quantitative hydrogeology : groundwater hydrology for engineers*. Academic Press, 1986.
- [8] K. KOVARIK. *Numerical models in groundwater pollution*. Springer, 2000.
- [9] T. F. M. KORTEKAAS. Water/oil displacement characteristics in crossbedded reservoir zones. *Soc. of Petroleum Eng.*, 1985.
- [10] HERMOSILLA G. *Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif*. PhD thesis, Université Grenoble 1, 2007.

- [11] K. VAFAI, editor. *Porous Media: Applications in Biological Systems and Biotechnology*. CRC Press, 2011.
- [12] F.A.L. DULLIEN. *Porous Media*. Academic Press, 1992. 2<sup>nd</sup>e edition.
- [13] A. E. SCHEIDEGGER. *The physics of flow through porous media*. University of Toronto press, 1974. 3<sup>ième</sup> édition.
- [14] T. BENNO, Y-J. YOON, COWIN S.C., and S.P. FRITTON. Estimation of bone permeability using accurate microstructural measurement. *Journal of Biomechanics*, 2006.
- [15] ROUQUEROL et. al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, 1994.
- [16] N. COMBARET. Combined use of finite volume and network modelling for stokes flow and permeability tensor computation in porous media, 2011. Congrès Interpore 2011 de Bordeaux.
- [17] Dmitriy SILIN and Tad PATZEK. Pore space morphology analysis using maximal inscribed spheres. *Physica A*, 2006.
- [18] G.S. ARMATAS and P.J. POMONIS. A monte carlo pore network for the simulation of porous characteristics of functionalized silica: pore size distribution, connectivity distribution and mean tortuosities. *Chemical Engineering Science*, 2008.
- [19] W.B. LINDQUIST and A. VENTAKARANGA. Investigating 3d geometry of porous media from high resolution images. *Phys. Chemical Earth (A)*, 1998.
- [20] DAVID E. An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005. pp 169-177.
- [21] M.M. DUBININ. The sorption of water vapour by active carbon. *Journal of Chemical Society*, 1955.
- [22] H DARCY. Les fontaines de la ville de dijon. Technical report, Inspection des Ponts et Chaussées, 1865.
- [23] P. G. SAFFMAN. A theory of dispersion in a porous medium. *Journ. of Fl. Mech.*, 1959.
- [24] P.C. CARMAN. Fluid flow trough granular bed. *Institution of Chemical Engineering*, 1937.

- [25] J. BEAR and Y. BATCHMAN. *Hydrodynamic Dispersion in Non-uniform Flow Through Porous Media, Taking into Account Density and Viscosity Differences*. 1966.
- [26] A.S. IBERALL. Permeability of glass wool and other highly porous media. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1950.
- [27] I. FATT. The network model of porous media (i, ii, and iii). *Soc. of Petroleum Eng.*, 1956.
- [28] M. BALHOFF, D. SANCHEZ-RIVERA, Y. MEHMANI, and M. PRODANOVIC. Numerical algorithms for network modeling of yield stress and other non-newtonian fluids in porous media. *Transp. Porous Med.*, 2012.
- [29] S. ERGUN. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 1952.
- [30] P. LEHMAN, M. BERCHTOLD, B. AHRENHOLZ, J. TÖLKE, A. KAESTNER, M. KRAFCZYK, H. FLÜHLER, and H.R. KÜNSCH. Impact of geometrical properties on permeability and fluid phase distribution in porous media. *Advances in Water Resources*, 2008.
- [31] W.R. PURCELL. Capillary pressures - their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom. *Transactions of the AIME*, 1949.
- [32] H. GIESCHE. Mercury porosimetry: a general (practical) overview. *Particle and Particle System Characterization*, 2006.
- [33] E.W. WASHBURN. The dynamics of capillary flow. *The physical review*, 1921.
- [34] P.G. DE GENNES. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of modern physics*, 1985.
- [35] K.K. ALIGIZAKI. *Pore Structure of Cement-Based Materials*. Taylor & Francis, 2006.
- [36] I. LANGMUIR. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part 1, solids. *Journal of the American Chemical Society*, 1916.
- [37] K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, and T. SIEMIENIEWSKA. Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure & Applied Chemistry*, 1985.
- [38] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, and E. TELLER. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938.



- [39] W. D. HARKINS and G. JURA. Surfaces of solids. xiii. a vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1944.
- [40] F. ROUQUEROL, L. LICIANI, P. LLEWELLYN, and J. ROUQUEROL. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, 2003. vol. P 1050.
- [41] E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, and P.P. HALENDA. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. *Journal of the American Chemical Society*, 1951.
- [42] Université de Toulouse Ecole des Mines d'Albi, Ecole des Mines de Nantes. cours en ligne v1.2 mis à jour le 01/12/2008, module Science et Techniques des Poudres, consulté en août 2012.
- [43] Y. WANG, M. ZHENG, H. LU, F. FENG, G. JI, and J. CAO. Template synthesis of carbon nanofibers containing linear mesocage arrays. *Nanoscale Res. Letters*, 2009.
- [44] W. KUHN, E. PETERLI, and H. MAJER. Freezing point depression of gels produced by high polymer network. *Journal of Polymer Science*, 1955.
- [45] G. FAGERLUND. Determination of pore-size distribution from freezing-point depression. *Materials and Structure*, 1973.
- [46] M. BRUN, A. LALLEMAND, J-F. QUINSON, and C. EYRAUD. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: The thermoporometry. *Thermochimica Acta*, 1977.
- [47] I. BEURROIES, R. DENOYEL, P. LLEWELLYN, and J. JOUQUEROL. A comparison between melting-solidification and capillary condensation hysteresis in mesoporous material: application to interpretation of thermoporometry data. *Thermochimica acta*, 2004.
- [48] J. MITCHELL, J.B.W. WEBBER, and J.H. STRANGE. Nuclear magnetique resonance cryoporometry. *Physics reports*, 2004.
- [49] A.P. RADLINSKY, M. MASTALREZ, A.L. HINDE, M. HAINBUCHNER, H. RAUCH, M. BARON, J.S. LIN, L. FAN, and P. THIYAGARAJAN. Application of saxs and sans in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. *Coal geology*, 2004.

- [50] S. DAVIES and K.J. PACKER. Pore size distribution from nuclear magnetic resonance spinlattice relaxation measurements of fluid-saturated porous solids. *Journal of Applied Physics*, 1990.
- [51] K.S. CHON, S.K. JUHNG, and K.H. YOON. Design study of hard x-ray tomography system to obtain a spatial resolution of 100nm. *Current Applied Physics*, 2012.



# Chapitre 2

## Caractérisation par l'injection d'un fluide à seuil

### 2.1 Introduction

L'utilisation d'un fluide à seuil va nous permettre de scanner la distribution de taille de pores, en ne faisant participer à l'écoulement que les pores de taille supérieure à une valeur critique, définie par la contrainte seuil  $\tau_0$  du fluide et le gradient de pression  $\nabla P$  imposé :  $r > 2\tau_0/\nabla P$ . Cette technique est semblable dans son principe à celles utilisées dans le cas de l'intrusion de mercure [1], de l'adsorption isotherme [2], ou de la thermoporosimétrie [3]. Dans cette approche, nous avons choisi le même modèle de milieu poreux que celui utilisé par les techniques précédemment citées. Celui-ci consiste à considérer le milieu poreux comme un faisceau de capillaires parallèles, orientés dans le sens du gradient de pression et dont les rayons des pores percolants sont distribués selon une densité de probabilité  $p(r)$ . Dans ces conditions, le débit total dépend du débit élémentaire dans un capillaire, pondéré par la densité de probabilité et sommé sur l'ensemble des capillaires envahis par le fluide à seuil (qui remplissent les conditions d'écoulement). Ceci se traduit par une équation de type Volterra de première espèce, dont l'inversion nous permet d'extraire la distribution de taille de pores, à partir des résultats obtenus sur le débit volumique total en fonction du gradient de pression  $Q_V(\nabla P)$ .

Comme le seuil de l'écoulement est un paramètre important pour cette étude, nous avons dans

un premier temps cherché les fluides à seuil qui peuvent convenir à cette technique (définition du seuil d'écoulement), d'autant plus que celui-ci dépend fortement de la physico-chimie des matériaux constituant le fluide utilisé. Une campagne de mesures rhéologiques a été menée au préalable.

Dans une première approche, afin de rester dans le cadre du modèle de capillaires parallèles, nous avons choisi de travailler avec des milieux poreux modèles, constitués réellement de capillaires parallèles, dont la taille des pores est distribuée suivant une loi préalablement définie. Une fois que ce système est validé, l'hypothèse du faisceau de capillaires sera appliquée aux milieux poreux réels. Pour une validation de cette dernière approche, nos résultats seront comparés à ceux obtenus par la méthode de porosimétrie au mercure et celle utilisant la stéréologie.

## 2.2 Approche théorique

### 2.2.1 Introduction aux fluides à seuil

Un fluide viscoplastique est caractérisé par une loi rhéologique de type  $\tau_{xy} = f(\tau_0, \dot{\gamma}_{xy})$ , où  $\tau_{xy}$  désigne la contrainte de cisaillement appliquée à une particule fluide dans le plan normal à  $\vec{e}_y$  et dans le sens  $\vec{e}_x$  (fig. 2.1),  $\dot{\gamma}_{xy} = \partial U_x / \partial y$  le taux de cisaillement,  $\tau_0$  la contrainte seuil minimale à appliquer avant d'observer un écoulement et  $f$  une fonction décrivant le comportement. Pour plus de commodité, on notera par la suite  $\tau_{xy} = \tau$  et  $\dot{\gamma}_{xy} = \dot{\gamma}$ . Les indices des directions seront précisés en cas de besoin. Dans le cas idéal, la matière se comporte comme un solide indéformable pour des contraintes inférieures à  $\tau_0$ . Les expressions des lois les plus couramment utilisées et correspondants à des fluides particuliers, sont résumées dans le tableau 2.1 et leurs rhéogrammes représentés sur la figure 2.2. Bingham a proposé en 1922 une évolution linéaire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, une fois le seuil dépassé [4]. Il s'avère cependant que le modèle d'Herschel-Bulkley, remplaçant la loi linéaire par une loi puissance, décrit mieux le comportement de la plupart des fluides réels à seuil [5]. Dans ce modèle,  $k$  est la consistance (en  $Pa.s^n$ ) et  $n$  l'indice de fluidité. Si  $n = 1$ , on retrouve le modèle de Bingham. Si  $n < 1$ , le fluide est rhéofluidifiant et si  $n > 1$ , il est rhéoépaississant. Le modèle de Robertson-Stiff [6] est une ré-écriture de celui d'Herschel-Bulkley, tandis que Casson [7] propose un comportement asymptotiquement linéaire

pour des grandes valeurs de taux de cisaillement.

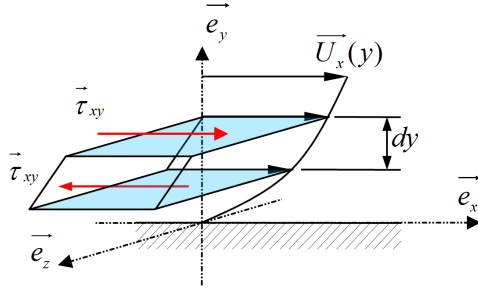


FIGURE 2.1 – Définition des grandeurs de cisaillement

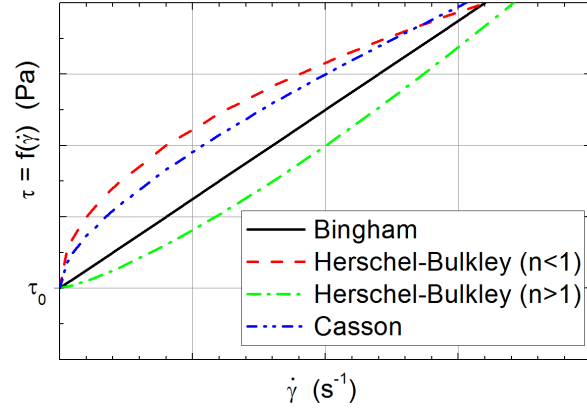


FIGURE 2.2 – Rhéogrammes de modèles de fluides à seuil

Modèle rhéologique	Expression du modèle	Exemple de fluides
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$	Peintures (rare)
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$	Gommes, émulsions, boues
Robertson-Stiff	$\tau = k(\dot{\gamma}_0 + \dot{\gamma})^n$	Gommes
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{k \dot{\gamma}}$	Encres

TABLE 2.1 – Modèles rhéologiques les plus courants

Dans le cas des fluides non-newtoniens, on définit la viscosité apparente comme le rapport entre la contrainte et le taux de cisaillement :  $\eta_{app} = \tau / \dot{\gamma}$  (celle-ci diverge lorsque le taux de cisaillement tend vers zéro pour un fluide viscoplastique).

### 2.2.2 Écoulement d'un fluide de type Herschel-Bulkley dans un faisceau de capillaires parallèles

L'équation de Cauchy décrivant l'écoulement stationnaire d'un fluide, dont le comportement rhéologique satisfait à un modèle de type Herschel-Bulkley en coordonnées cylindriques s'écrit, après projection sur l'axe de l'écoulement  $e_z$  :

$$\nabla P_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \tau_{rz}) \quad (2.1)$$

où  $\tau_{rz} = \tau_0 + k \left| \frac{\partial U_z(r)}{\partial r} \right|^n$  est la contrainte de cisaillement appliquée à un élément de surface dont la normale est portée par un rayon et projetée sur l'axe défini par  $\vec{e}_z$ . L'équation 2.1 est résolue en tenant compte des conditions aux limites (fig. 2.3) suivantes :

$$\begin{cases} U_z(r) = 0 & \text{en } r = R \\ \frac{\partial U_z(r)}{\partial r} = 0 & \text{en } r = R_0 \end{cases}$$

où  $R$  est le rayon du capillaire,  $r$  le rayon courant et  $R_0 = 2\tau_0/\nabla P_z$  le rayon de la zone d'écoulement "bouchon". Finalement, en reprenant  $r$  comme notation du rayon extérieur du capillaire et  $\nabla P = \nabla P_z$  le gradient de pression orienté dans le sens du capillaire, nous avons le débit élémentaire dans un capillaire  $q_v(r, \nabla P)$  [8, 9, 10, 11, 12]:

$$q_v(r, \nabla P) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < R_0 \\ n\pi r^3 \left( \frac{\nabla P \cdot r}{2k} \right)^{\frac{1}{n}} \left( 1 - \frac{R_0}{r} \right)^{1+\frac{1}{n}} \left[ \frac{\left( 1 - \frac{R_0}{r} \right)^2}{3n+1} + \frac{\frac{2R_0}{r} \cdot \left( 1 - \frac{R_0}{r} \right)}{2n+1} + \frac{\left( \frac{R_0}{r} \right)^2}{n+1} \right] & \text{pour } r \geq R_0 \end{cases} \quad (2.2)$$

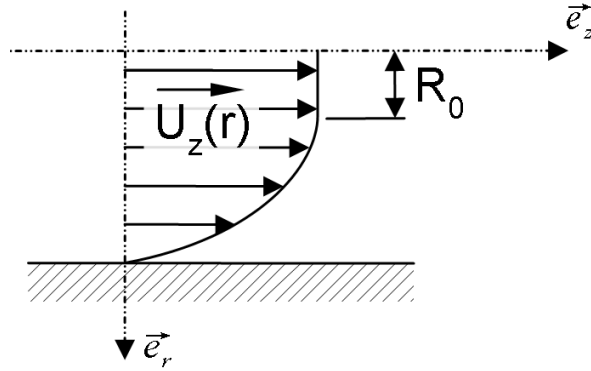


FIGURE 2.3 – Profil des vitesses  $U_z(r)$  d'un écoulement d'un fluide viscoplastique dans un capillaire cylindrique

Nous utiliserons également le taux de cisaillement à la paroi, dont l'expression est la suivante :

$$\dot{\gamma} = \left( \frac{\frac{1}{2}r \cdot \nabla P - \tau_0}{k} \right)^n \quad (2.3)$$

Le débit traversant tout un milieu poreux  $Q_V(\nabla P)$  est la somme des débits élémentaires,

pondérés par la densité de probabilité  $p(r)$ :

$$Q_V(\nabla P) = \int_{R_0=\frac{2\tau_0}{\nabla P}}^{\infty} q_v(r, \nabla P).p(r).dr \quad (2.4)$$

C'est une équation intégrale de type Volterra de première espèce par rapport à  $p(r)$  que nous allons résoudre analytiquement et numériquement. La borne inférieure de l'intégrale montre bien que seuls les pores de rayon supérieur au rayon critique participent à l'écoulement. Le fait qu'elle soit non-nulle est une condition pour l'existence d'une solution. Pour inverser cette équation, il est utile de la mettre sous forme adimensionnelle, c'est-à-dire ramener les grandeurs dans une échelle caractéristique du problème mesurable a priori. Nous choisissons :

$$\begin{aligned} r^+ &= \frac{r}{L} \\ \nabla P^+ &= \frac{\Delta P/L}{\tau_0/L} \\ q_v^+(r^+, \nabla P^+) &= He \cdot \frac{(r^+ \cdot \nabla P^+ - 2)^{1+\frac{1}{n}}}{2^{1/n}(2n+1)(\nabla P^+)^3} \{8n^2 + 4n(n+1)r^+ \cdot \nabla P^+ + [(2n+3).n+1](r^+ \cdot \nabla P^+)^2\} \\ p^+(r^+) &= p(r^+).L \end{aligned}$$

$He$  est le nombre d'Hedström généralisé aux fluides d'Herschel-Bulkley et vaut

$$He = \rho \tau_0^{(2-n)/n} \cdot (L_C/k^{1/n})^2$$

$L$  est une longueur caractéristique du milieu poreux : cela peut être sa longueur, mais aussi  $\sqrt{m_2}$ .

Il faut alors réaliser au préalable une mesure de perméabilité et de porosité.



### 2.2.3 Détermination de la distribution de taille de pores à partir de la courbe caractéristique " $Q_V/\nabla P$ "

#### a) Méthode analytique

Il est possible d'obtenir une solution analytique de l'équation de Volterra, par dérivations successives, puis en remarquant une relation de récurrence [13] :

$$p(r) = \frac{2^{(3-\frac{1}{n})} k_n^{\frac{1}{n}} (\nabla P)^2}{16 \Gamma(1 + \frac{1}{n}) \pi \tau_0 r^{(3+\frac{1}{n})}} \cdot \left[ \left( 4 + \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{\partial^{(1+\frac{1}{n})} Q_V(\nabla P)}{\partial \nabla P^{(1+\frac{1}{n})}} + \nabla P \cdot \frac{\partial^{(2+\frac{1}{n})} Q_V(\nabla P)}{\partial \nabla P^{(2+\frac{1}{n})}} \right] \Bigg|_{\nabla P = \frac{2\tau_0}{r}} \quad (2.5)$$

Les dérivées fractionnaires ne sont définies que pour  $n$  appartenant à  $\mathbb{Q}$ . Dans le cas où  $n$  est réel, il est toujours possible de l'encadrer par deux nombres rationnels car  $\mathbb{Q}$  est un ensemble compact. De plus, nous disposons d'une mesure de  $n$  avec une incertitude qui limite le nombre de digits. Enfin, comme la dérivation fractionnaire nécessite un développement en puissance de  $\nabla P$ , nous proposons d'effectuer une régression polynomiale d'ordre  $N$  de la courbe d'injection  $Q_V(\nabla P) = \sum_{i=0}^N a_i \cdot \nabla P^i$ . Dans ce cas, la dérivation devient :

$$\frac{d^q Q_V}{d \nabla P^q} = \sum_{i=0}^N a_i \cdot \frac{\Gamma(i+1)}{\Gamma(i+1-q)} \nabla P^{i-q} \quad (2.6)$$

En revanche, les oscillations dues à une régression polynomiale d'ordre trop élevé sont extrêmement pénalisantes pour l'inversion et font apparaître du bruit. Nous discuterons de ce point dans la partie 2.5. La forme adimensionnelle de la distribution inversée est :

$$p^+(r^+) = \frac{n(\nabla P^+)^{5+\frac{1}{n}}}{16(3n+1)(n+1)\Gamma(1+\frac{1}{n}).He} \left[ \left( 4 + \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{\partial^{(1+\frac{1}{n})} Q_V^+(\nabla P^+)}{\partial (\nabla P^+)^{(1+\frac{1}{n})}} + \nabla P^+ \cdot \frac{\partial^{(2+\frac{1}{n})} Q_V^+(\nabla P^+)}{\partial (\nabla P^+)^{(2+\frac{1}{n})}} \right]$$

#### b) Méthode numérique

[13] a également développé une résolution numérique de l'équation de Volterra 2.4, qui présente l'avantage de nécessiter moins de points expérimentaux que les dérivées fractionnaires. Pour obtenir une solution numérique, l'équation est transformée en système matriciel (du fait que ce soit une

intégrale au sens de Darboux) suivante :

$$[q_v(r_j, \nabla P_i)] \cdot \{p(r_i) \cdot dr_i\} = q_{ij} \cdot \{p(r_i) \cdot dr_i\} = \{Q_V(\nabla P_i)\} \quad (2.7)$$

L'indice  $i$  désigne la ligne,  $j$  la colonne. Les plages de variation du gradient de pression et du rayon doivent se correspondre parfaitement et la matrice  $q_{ij}$  devant être carrée, le nombre de rayons doit être identique au nombre de points expérimentaux. De plus, pour qu'une information ne soit pas redondante, il doit se trouver une et une seule valeur de  $r_j$  entre deux valeurs consécutives de  $2\tau_0/\nabla P_i$ . Dans ces conditions, la matrice  $q_{ij}$  est triangulaire, car  $q_{ij} = 0$  si  $2\tau_0/\nabla P_i > r_j$ . Elle n'est donc inversible que si aucun de ses éléments diagonaux est nul, c'est à dire si  $2\tau_0/\nabla P_i \neq r_j$ . On a alors :

$$\{p(r_i) \cdot dr_i\} = [q_v(r_j, \nabla P_i)]^{-1} \cdot \{Q_V(\nabla P_i)\} \quad (2.8)$$

La figure 2.4 est une vue représentative de la matrice noyau pour des grandeurs adimensionnelles et un nombre d'Hedström  $He = 10^{-3}$ . Pour la construire, l'intervalle des rayons sur lequel  $p(r)$  doit être estimé donne l'intervalle en gradient de pression correspondant. Or, l'égalité des bornes  $\nabla P_{max} = 2\tau_0/r_{min}$  et  $\nabla P_{min} = 2\tau_0/r_{max}$  ne satisfait pas à la condition  $q_{ij} \neq 0$  pour  $i = j = 1$  et  $i = j = N$ . La taille de l'intervalle en rayon est donc augmentée fictivement dans un premier temps, de sorte que  $r_2 = r_{min}$  et  $r_N = r_{max}$ . La matrice est construite pour des valeurs de  $2\tau_0/\nabla P_i = r_j$  (pour tout  $(i, j)$ ). Dans un second temps, la première ligne et la première colonne sont supprimées. Il ne reste donc plus aucun zéro sur la diagonale et les bornes correspondent exactement aux exigences formulées. Dans ces conditions, on a  $[q_v(r_j, \nabla P_i)] \cdot [q_v(r_j, \nabla P_i)]^{-1} = [q_v(r_j, \nabla P_i)]^{-1} \cdot [q_v(r_j, \nabla P_i)] = \mathbb{I}_N$ , où  $\mathbb{I}_N$  est la matrice identité de dimension  $N \times N$ .

Les erreurs sur la mesure du gradient de pression se répercutent sur les débits élémentaires calculés (constituant les éléments de la matrice noyau), correspondant à chacun des gradients de pression. Les erreurs de mesure du débit total se répercutent quant à elles sur le vecteur source. Afin de réduire les fluctuations dues à ces erreurs, nous procédons à un filtrage par interpolation polynomiale sur la courbe caractéristique " $Q_V/\nabla P$ ".

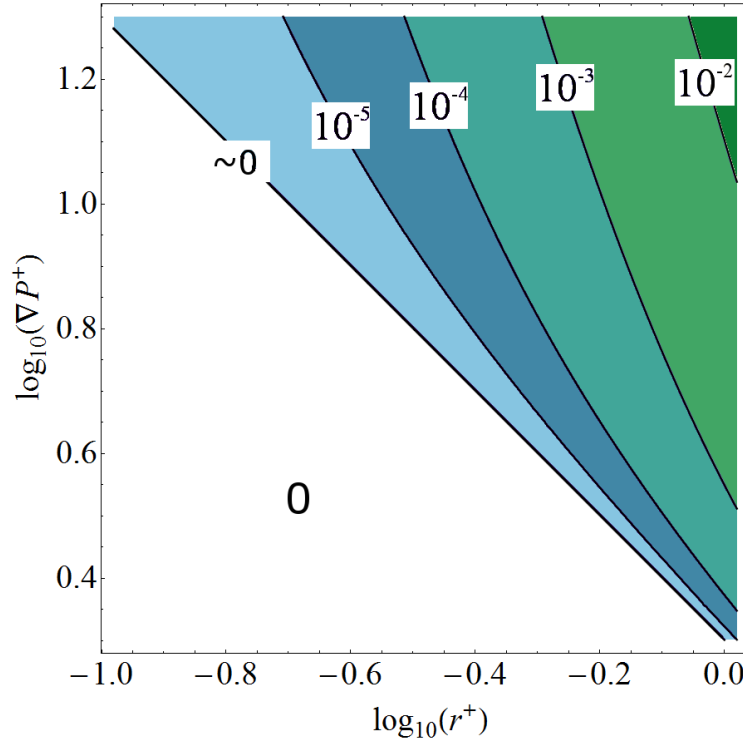


FIGURE 2.4 – Représentation des amplitudes des débits adimensionnels  $[q_v^+(r_j, \nabla P_i)]$  en fonction de leur position dans la matrice

## 2.3 Rhéologie des fluides à seuil disponibles

Le comportement rhéologique du fluide à seuil à employer devra se rapprocher au mieux d'une loi de type Bingham, sinon de type Herschel-Bulkley. Au préalable, il faut choisir une définition du seuil d'écoulement. Nous présentons ensuite les rhéomètres cône-plan et capillaire que nous utilisons pour la mesure du comportement rhéologique. Comme le seuil d'écoulement dépend de la physico-chimie des constituants des fluides, celle-ci sera utilisée pour ajuster la valeur des seuils nécessaires à notre technique de mesure (calibration de la pression). Trois types de fluides sont envisagés : la bentonite, le polymère d'acide acrylique et les émulsions.

### 2.3.1 Mesures d'un seuil d'écoulement

#### a) Existence et unicité d'un seuil

Les travaux de Schwedoff sur "la rigidité des liquides" [14] repris par Bingham [4] ont montré que la viscosité de certains fluides diverge quand le taux de cisaillement qui leur est appliqué

tend vers zéro. Or, les premiers viscosimètres imposaient un taux de déformation en cisaillement à un échantillon et mesuraient sa réponse en contrainte. Ceci définit le seuil comme la limite à l'écoulement observable (fig. 2.5). Pour remédier à cela, des rhéomètres à contrainte imposée sont apparus au milieu des années 1980 [15]. En effet, ils ont permis de mesurer des taux de déformation plus faibles. L'exploitation de leurs données tend à montrer que ce qui semblait être une discontinuité n'est en réalité qu'une forte variation de la contrainte (c'est-à-dire de la viscosité) qu'il était impossible de détecter (fig. 2.6). D'autres expériences incluent l'effet du temps de cisaillement sur la mesure de viscosité [16, 17], sans toutefois déterminer si son influence porte sur la réponse rhéologique (due à l'évolution des propriétés physico-chimiques) du fluide.

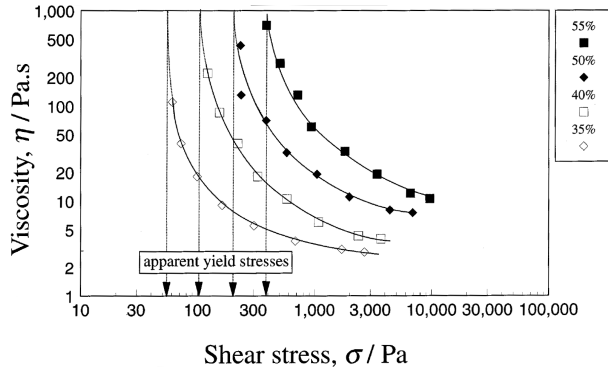


FIGURE 2.5 – Divergence de la viscosité à proximité de la contrainte seuil, pour des solutions de polybutène chargées de différentes concentrations en billes de verre. D'après [18]

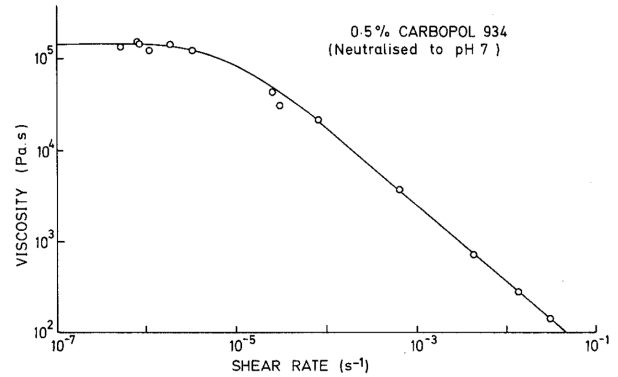


FIGURE 2.6 – Forte variation de viscosité "autour" de la contrainte seuil, d'après [19]

Cependant, ce seuil de contrainte semble être dû soit à l'empêchement de l'écoulement par la déformation de la structure du matériau [20] (fluides granulaires, charges solides, gels physiques), soit par la rigidification du fluide par des interactions électriques [21, 22] (poly-électrolytes formant un gel, réseau de macromolécules,...). Dans tous les cas, ceci est lié à l'existence d'une structure tridimensionnelle qui se comporte comme un solide élastique en deçà de la contrainte seuil. C'est la définition que nous retenons pour le seuil, lorsqu'il est mesuré par un rhéomètre cône-plan. Les rhéogrammes acquis expérimentalement permettent de tracer la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation angulaire (fig. 2.7). Pour une contrainte inférieure au seuil, la réponse purement élastique est caractérisée par le comportement linéaire du gel. Au delà, la structure

est détruite et le fluide devient visco-élastique. Le seuil est donc déterminé par la contrainte pour laquelle la réponse n'est plus élastique. Les paramètres  $k$  et  $n$  sont estimés à partir d'un rhéogramme classique (fig. 2.8), par régression au sens des moindres carrés du modèle d'Herschel-Bulkley.

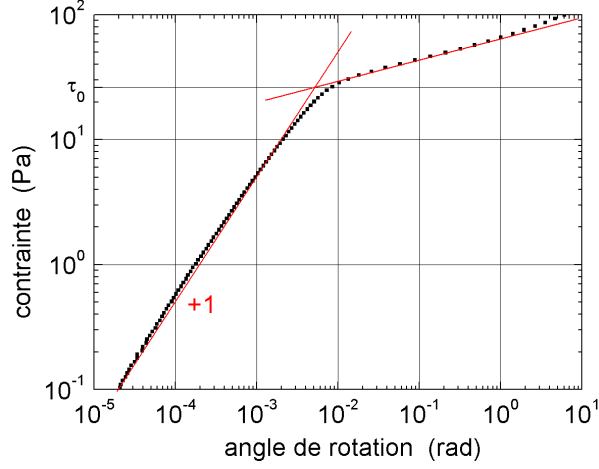


FIGURE 2.7 – Protocole d'extraction de la contrainte seuil

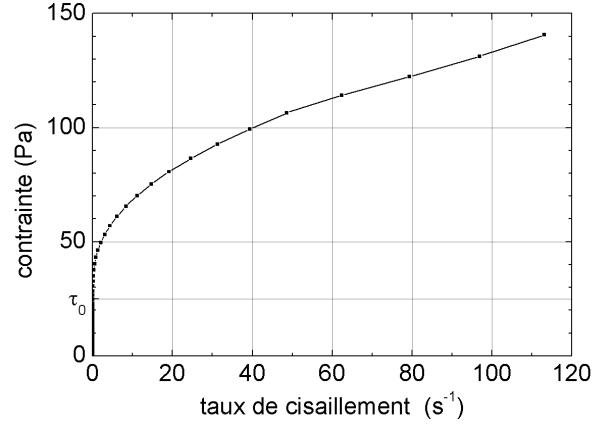


FIGURE 2.8 – Rhéogramme correspondant à la contrainte seuil déterminée fig 2.7

## b) Rhéomètre cône-plan à contrainte imposée

### Caractéristiques du rhéomètre

Le fluide est inséré entre un plan et un cône de faible angle au sommet  $2\beta$ . Nous utilisons un cône de diamètre 60 mm et d'angle au sommet  $1^\circ$ . Le cône est mis en rotation autour de son axe de révolution  $\vec{e}_z$ , en imposant le couple  $\Gamma$ . La faible hauteur dans l'entrefer permet d'émettre l'hypothèse suivant laquelle le profil des vitesses évolue linéairement dans la direction  $\vec{e}_z$ . Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_{z\theta}$  peut donc être considéré comme constant en tout point du domaine fluide :

$$\dot{\gamma}_{z\theta} = \frac{\partial U_\theta(r, z)}{\partial z} = \frac{r \cdot \dot{\theta}}{r \cdot \tan(\beta)} = \frac{\dot{\theta}}{\tan(\beta)}$$

Il en résulte que la contrainte  $\tau_{z\theta}$  à la paroi du cône est également constante et que le couple sur l'axe du cône vaut :

$$\Gamma = \int_{(S)} r \frac{\tau_{z\theta}}{\cos(\beta)} \cdot ds = \frac{2\pi}{3} \frac{\tau_{z\theta}}{\cos(\beta)} R^3$$

Le rhéomètre dont nous disposons permet un asservissement en contrainte jusqu'à  $12kPa$  avec une résolution de  $\sigma_\tau = 3.10^{-3}$  Pa. La résolution en taux de cisaillement est de  $\sigma_{\dot{\gamma}} = 1,4.10^{-5}$  s<sup>-1</sup>. L'asservissement en température est assuré par trois cellules Peltier situées sous le plan et par la présence d'un couvercle, également utile pour éviter l'évaporation des solvants.

## Calibrage

La viscosité d'une huile étalon est mesurée à 25°C avec le rhéomètre cône-plan (fig. 2.9). Nous trouvons 1,019 Pa.s au lieu de 1,01 Pa.s, soit une erreur relative  $\sigma_\eta/\eta$  de  $10^{-2}$ , où  $\sigma_\eta$  est l'erreur de mesure (annexe A) et  $\eta$  la viscosité de l'étalon. Pour que nos mesures ultérieures soient valables, la contrainte et le taux de cisaillement doivent avoir une valeur minimale telle que :  $\left(\frac{\sigma_\tau}{\tau}\right)^2 \geq \left(\frac{\sigma_{\dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\eta}{\eta}\right)^2$ .

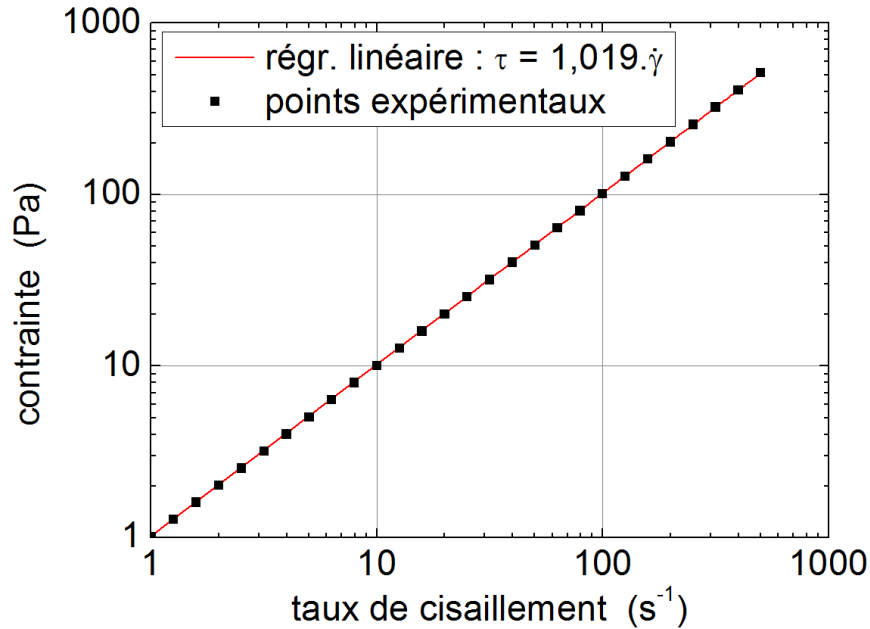


FIGURE 2.9 – Mesure de viscosité étalon par rhéomètre cône-plan à 25°C

## Protocole de mesure

L'échantillon est placé entre le cône et le plan, sa structure est préservée grâce à un écrasement limité correspondant à une force maximale dans l'axe du cône de 20 N. L'ensemble est thermostaté durant 5 min avec un intervalle de tolérance de 0,1°C. Une rampe logarithmique de contrainte, de  $10^{-2}$  Pa à 250 Pa est imposée, en 5 minutes.

Ensuite, afin de vérifier la non-thixotropie du fluide, une rampe décroissante de contrainte est imposée, de 250 Pa à  $10^{-2}$  Pa, suivant immédiatement la montée de l'étape précédente.

Pour vérifier si nos fluides sont viscoélastiques, notre rhéomètre permet de mesurer la viscosité complexe en soumettant l'échantillon à une contrainte oscillante  $\tau(t) = A_\tau(\omega).e^{j\omega t}$  et en observant sa réponse en taux de cisaillement  $\dot{\gamma}(t) = \tilde{A}_\dot{\gamma}(\omega).e^{j\omega t}$ , où  $A_\tau(\omega)$  est l'amplitude réelle en contrainte imposée et  $\tilde{A}_\dot{\gamma}(\omega)$  est l'amplitude complexe de la réponse en taux de cisaillement. Pour une amplitude en contrainte inférieure à la contrainte seuil, nous avons

$$\begin{cases} G'(\omega) &= -\omega.Im(\frac{A_\tau}{\tilde{A}_\dot{\gamma}}) \\ G''(\omega) &= \omega.Re(\frac{A_\tau}{\tilde{A}_\dot{\gamma}}) \end{cases}$$

$G'(\omega)$  est le module de stockage (ou de conservation) et correspond à la partie élastique de la réponse, tandis que  $G''(\omega)$  est le module de perte correspondant à la partie visqueuse. Lorsque  $G' \gg G''$ , le fluide se comporte davantage comme un solide élastique. Au contraire, si  $G'' \gg G'$ , le fluide se comporte davantage de façon visqueuse. Nous devrions vérifier que  $G'(\dot{\gamma}) \ll G''(\dot{\gamma})$  dans la gamme des taux de cisaillement du rhéogramme utilisé.

En pratique, les fluides que nous avons utilisés présentent tous une composante élastique non-négligeable en régime oscillant. Néanmoins, il faut rappeler qu'en écoulement de cisaillement simple stationnaire (ou instationnaire à très basses fréquences), cette composante élastique n'intervient pratiquement pas.

L'écoulement dans le milieu poreux doit donc être quasi-stationnaire et ne pas faire intervenir de composante élongationnelle (engendrés par les strictions dans les milieux poreux réels) supérieure à la fréquence de relaxation du fluide. Nous tâchons donc de réduire le module de stockage autant que possible pour chaque fluide étudié. Les effets des écoulements élongationnels présents à l'entrée et à la sortie de chacun des capillaires utilisés dans notre étude sont négligeables par rapport à la longueur des capillaires utilisés (dans un rapport supérieur à 100).

Lorsque nous mesurons les propriétés rhéologiques de fluides contenant une forte concentration en charges rigides, l'entrefer à proximité de la pointe doit rester inférieur à la dimension caractéristique du constituant élémentaire du fluide. Dans le cas contraire, cela peut générer des contraintes

importantes, ou encore une ségrégation dans cette zone où la viscosité n'est que celle du solvant. Elle n'agit cependant que sur les faibles rayons (1,1 mm pour une particule de 10  $\mu m$  dans le cas de nos émulsions). Le couple serait entaché d'une erreur relative de  $5.10^{-5}$  (avec notre géométrie) si la viscosité du solvant était négligeable.

### c) Rhéomètre capillaire

#### Caractéristiques du rhéomètre

L'écoulement au travers d'un capillaire calibré permet d'obtenir directement une mesure du kernel. Nous pouvons également utiliser ce capillaire pour caractériser le fluide et constituer ainsi un "rhéomètre capillaire". Les mesures sont effectuées dans la gamme des gradients de pression correspondant à ceux des mesures des distributions de taille de pores et dans le même montage expérimental (fig. 2.29). À l'instar des rhéomètres à contrainte imposée, nous imposons la différence de pression de part et d'autre du capillaire et nous utilisons la relation de Rabonivitch-Mooney 2.10 pour déduire les contraintes et taux de cisaillement à la paroi du tube. Le rhéogramme ainsi déterminé est comparé à celui obtenu à l'aide du rhéomètre cône-plan.

L'identification de l'expression du noyau 2.2 peut être faite par minimisation de l'écart entre les points expérimentaux et la courbe théorique correspondant à un fluide de type Herschel-Bulkley. Les trois paramètres  $\tau_0$ ,  $k$ ,  $n$  sont déterminés simultanément. Le seuil est détectable grâce à l'allure générale de la courbe d'injection, sans être limité par la résolution en débit de la balance.

Concernant la détermination du rhéogramme à l'aide de ce capillaire, nous supposons que la loi rhéologique n'est pas connue. D'autre part, l'équilibre d'un élément fluide en écoulement stationnaire par droites parallèles dans un capillaire cylindrique s'écrit :

$$\nabla P_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \cdot \tau_{rz}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}[r \cdot \lambda(\dot{\gamma}_{rz})] \quad (2.9)$$

où  $\tau = \lambda(\dot{\gamma}_{rz})$  est la loi rhéologique recherchée ce qui conduit après intégration à la forme paramétrée en  $\nabla P$  du taux de cisaillement et de la contrainte à la paroi du capillaire, correspondant



à la formule de Rabinovitch-Mooney :

$$\begin{cases} \dot{\gamma} &= -\frac{Qv}{\pi r^3} \left( 3 - \frac{d \log(Qv)}{d \log(\nabla P)} \right) \\ \tau &= r \cdot \nabla P / 2 \end{cases} \quad (2.10)$$

Cette seconde méthode est plus sensible à la mesure du débit minimal, qui dépend des performances de la balance (partie D.2) et du traitement des données (annexe A).

## Calibrage

L'étalonnage du dispositif est réalisé (après vérification des réponses de chaque instrument) en utilisant une huile de viscosité connue. La valeur expérimentale concorde avec la valeur donnée par le rhéomètre cône-plan à 0,8% près. La procédure et les résultats sont détaillés dans la partie 2.4.3. Le montage, le remplissage, la mise sous pression et l'acquisition sont identiques à ceux mis en œuvre pour la caractérisation de milieux poreux (partie 2.4.2).

## 2.3.2 Bentonite

### a) Composition et structure chimique

La **smectite 2:1** est une argile composée de feuilles stratifiées (fig. 2.10), sous forme de plaquettes de quelques nanomètres d'épaisseur et d'un diamètre variant de l'unité à la centaine de microns [23, 24, 25].

Il est fréquent que des substitutions d'atomes trivalents ( $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) au silicium des couches tétraédriques ou bivalents ( $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) à l'aluminium du feuillet central aient lieu naturellement et chargent négativement la surface des plaquettes en solution aqueuse. En revanche, la rupture brutale de la structure cristalline sur une arête entraîne un chargement électrique local positif. La **montmorillonite** est une smectite 2:1 dont les proportions stoechiométriques sont idéalisées : exactement deux tiers des atomes d'aluminium au sein de la couche octaédrique sont remplacés par des atomes de magnésium. Les surfaces attirent des cations présents dans l'eau et les arêtes d'autres plaquettes. Si l'ion  $Na^+$  exclusivement contrebalance la charge négative surfacique, le système ionique est appelé **bentonite**.

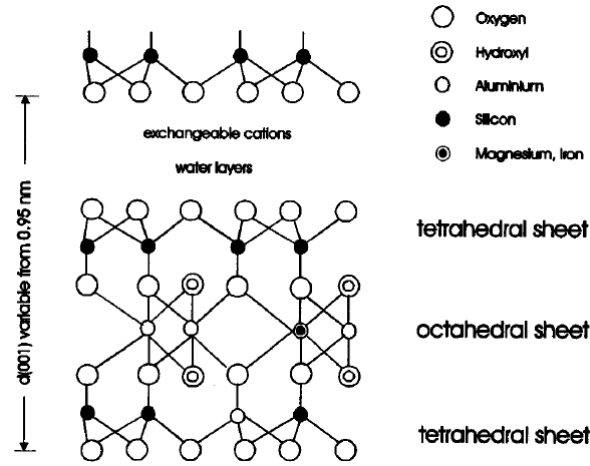


FIGURE 2.10 – Structure chimique de la montmorillonite, d'après [22]

## b) Comportement rhéologique en solution aqueuse

La bentonite a un comportement rhéologique dépendant des espèces chimiques en présence, de leurs proportions et de la distribution de taille des plaquettes. De par leur nature chimique, les arêtes des plaquettes présentent un potentiel  $pH_{PZC,edge}$  (PZC : point of zero charge) [26]. Si le pH de la solution est supérieur au  $pH_{PZC,edge}$ , les arêtes apparaissent comme négativement chargées. Sinon, la charge relative des arêtes dépend de la concentration en électrolyte :

- À faible concentration d'électrolyte, la longueur de Debye  $L_D$  est supérieure à l'épaisseur de la lamelle : l'arête apparaît négative ( $L_D = \sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T / \sum n_j q_j}$ , avec  $\epsilon_{(r,0)}$  les permittivités relative et absolue,  $n_j$  la concentration de l'espèce chimique  $j$  et  $q_j$  la charge de l'espèce  $j$ ).
- À forte concentration, l'extrémité des arêtes apparaît positive et elles sont attirées par les faces. Une structure de type "face to edge" se met en place (fig. 2.11.c). L'énergie nécessaire pour rompre cette structure est à l'origine du seuil observé sur les rhéogrammes.

Enfin notons que le temps de construction des structures tridimensionnelles est lié à la mobilité des plaquettes dans leur solvant. Plus il y a de facteurs favorisant la rigidité de la structure, moins les plaquettes sont mobiles : taille de plaquettes importantes, temps de structuration avancé, ou encore concentrations en plaquettes et en cations importantes. Le pH de la suspension varie durant cette étape, puisque les sites électroniques surfaciques sont progressivement neutralisés. Sa stabilisation nous renseigne donc sur la fin de la structuration.

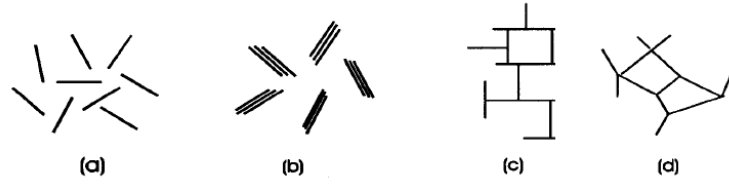


FIGURE 2.11 – Organisations spatiales possibles des plaquettes de montmorillonite, d'après [22]

### c) Mesures

Le  $pH_{PZC,edge}$  est donné par le pH de la suspension colloïdale lorsque la quantité d'ions  $H^+$  consommée par les plaquettes est nulle. Pour le mesurer, nous ajoutons progressivement de l'acide chlorhydrique pour baisser le pH naturel, puis de la soude pour obtenir des valeurs supérieures. Une mesure pH-métrique permet de connaître le nombre de sites  $H^+$  libres. Connaissant la quantité d'ions apportée par l'acide (ou consommée par la soude), nous déduisons la quantité d'ions "consommée" par les plaquettes, c'est-à-dire le nombre de charges électroniques surfaciques. Notre mesure donne  $pH_{PZC,edge} = 9,39$  (fig. 2.12), alors que pour une bentonite et des conditions similaires, [26] obtient une valeur légèrement supérieure. Nous pouvons attribuer cet écart à la variabilité de composition chimique des argiles.

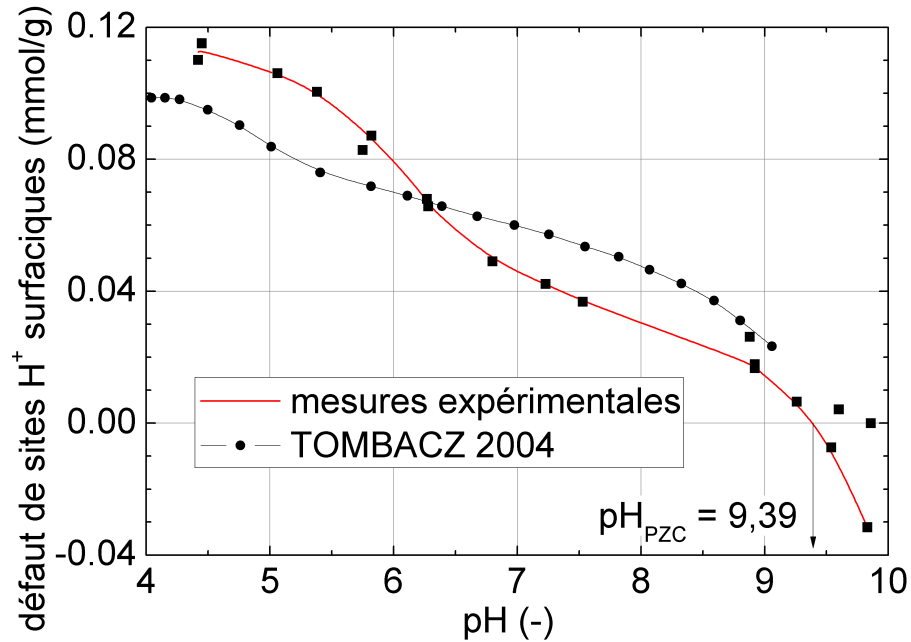


FIGURE 2.12 – Mesure du  $pH_{PZC,edge}$  de notre bentonite à  $25 \pm 1^\circ C$

Nous donnons sur la figure 2.13 les rhéogrammes de solutions de bentonite à différentes concentrations (mesurés avec le rhéomètre cône-plan), aux pH naturels après dispersion. Ce dernier évolue durant le gonflement qui dure jusqu'à deux jours pour les plus grandes concentrations, pour atteindre la valeur de 8,7. Nous obtenons une gamme variée de contraintes seuil (tableau 2.2) qu'il est aisé de paramétrer. Le seuil qui convient le mieux aux capteurs de pression dont nous disposons (table D.1) et aux tailles de pores que nous souhaitons mesurer est de 18 Pa, soit une concentration en bentonite de 10% environ.

La réponse à un cycle de cisaillement nous indique clairement que la bentonite est très thixotrope (fig. 2.14). En effet, le temps de construction de la structure (quelques dizaines d'heures) est très grand devant le temps de destruction (5 min). Ce point est caractéristique des montmorillonites sodiques, comme le montre la thèse de [27]. Le caractère thixotrope de la bentonite n'est en soit pas pénalisant pour la mesure de taille de pore, puisque le fluide n'est pas ré-utilisé après avoir traversé un capillaire (montage expérimental fig. 2.27). Cependant, le remplissage du montage pré-cisaille le fluide et engendre des hétérogénéités néfastes pour la mesure. Il est impossible d'attendre que la structure "face-to-edge" se reconstruise dans le montage expérimental et de mesurer ses propriétés rhéologiques sans la dégrader à nouveau. La taille des plaquettes étant polydisperse, avec une dimension moyenne de quelques dizaines de microns, quoique pouvant être réduite par tamisage, elle reste un obstacle pour pénétrer des pores de taille très faible. Pour toutes ces difficultés, nous avons choisi d'écarter la bentonite de notre expérience.

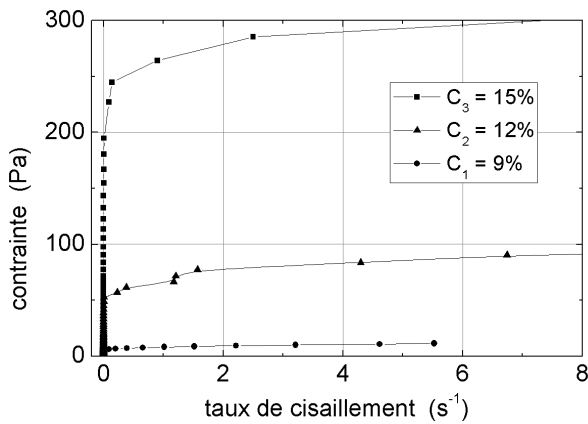


FIGURE 2.13 – Effet de la concentration en Bentonite sur le rhéogramme à 25°C

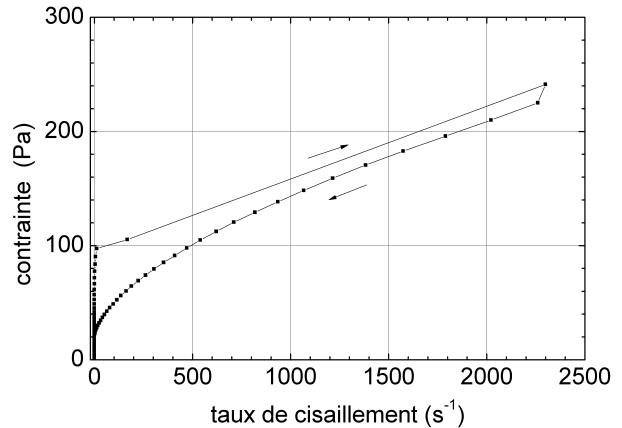


FIGURE 2.14 – Boucle thixotrope pour une solution de bentonite à 9% en masse à 25°C

C (%wt)	$\tau_0$ [Pa]	k [Pa.s <sup>n</sup> ]	n [-]
9	4.66	3.41	0.4
12	46.1	24.6	0.3
15	170	170	0.5

TABLE 2.2 – Paramètres rhéologiques d’une loi de type Herschel-Bulkley pour différentes concentrations d’une solution de bentonite

### 2.3.3 Carbopol 940

#### a) Physicochimie du Carbopol

Le carbopol est un polymère d’acide acrylique et une fois dispersé dans l’eau puis neutralisé, devient un gel colloïdal. Lorsque les macromolécules sont hydratées, la solution est acide (le pH dépendant de la concentration en macromolécules). L’ajout d’une base (typiquement de la soude) permet de changer la conformation de pelote en chaîne étirée, en créant des liaisons faibles de type pont hydrogène entre les chaînes (fig. 2.15). Ces liens maintiennent les chaînes à une certaine distance les unes des autres, rigidifiant l’ensemble et le faisant gonfler.

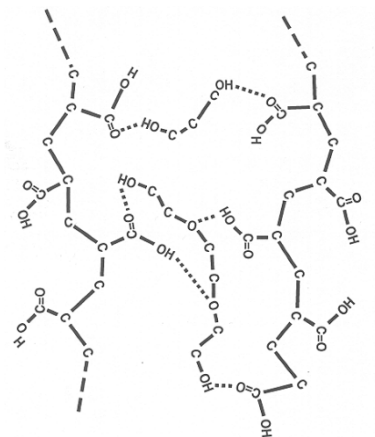


FIGURE 2.15 – Reticulation des macromolécules de Carbopol, d’après [28]

Nous disposons d’un carbopol 940, c’est-à-dire de masse molaire moyenne de 940 g/mol. La masse molaire d’un monomère étant de 72 g/mol, leur nombre moyen par chaîne est de 13. Sous forme étirée, la longueur de la chaîne polymérique vaut donc approximativement 40 nm. Cette dimension est intéressante, car elle permet en principe d’envahir des pores relativement petits.

## b) Mesures rhéologiques

Le carbopol est initialement dispersé dans un peu d'alcool afin de faciliter sa dispersion et d'éviter la formation de grumeaux lors de la seconde dispersion dans l'eau. L'alcool s'évapore rapidement, ce qui nous permet de négliger sa présence sur la concentration en carbopol et le comportement rhéologique final. Afin d'améliorer la précision de mesure de la concentration  $C$ , un litre de solution mère acide est préparé, puis est divisé en 10 échantillons de 100mL chacun. La solution de soude est ajoutée jusqu'à ce que le pH requis soit atteint. La quantité d'eau apportée par cette dernière étape n'est pas négligeable devant celle contenue initialement dans chaque échantillon (5% de surplus au maximum), ce qui nous amène à ajuster les concentrations en carbopol. Les propriétés rhéologiques sont enregistrées selon le protocole défini plus haut et les cartographies  $\tau_0(C, \text{pH})$ ,  $k(C, \text{pH})$  et  $n(C, \text{pH})$  sont construites (fig. 2.17). Toutes les mesures sont effectuées à 25°C.

Le seuil est une fonction croissante de la concentration, jusqu'à un pH de 6. Pour des concentrations supérieures, la gamme de taux de cisaillement nécessaire pour détecter le seuil par la méthode que nous avons adoptée est au delà des capacités de notre rhéomètre. La baisse de contrainte seuil observée pour des pH supérieurs à 6 n'est donc pas représentative de la réalité. En effet, on observe à travers l'augmentation de la consistance l'effet de l'élasticité avant destruction de la structure du gel.

Plus la concentration en carbopol est importante, plus la transition gel/sol est nette (comportement de gel élastique). En contrepartie, la composante élastique du fluide après le seuil est élevée (fig. 2.16). Nous avons tout intérêt à utiliser les paramètres qui minimisent la concentration pour une contrainte seuil ciblée. Le capteur de pression que nous pouvons utiliser avec ce type de fluide et la taille minimale des pores que nous souhaitons (partie 2.4) impliquent une contrainte seuil maximale d'environ 180 Pa. Pour une concentration de 1,25% et un pH de 7, nous pouvons obtenir une contrainte seuil  $\tau_0 = 180$  Pa,  $k = 30$  Pa.s<sup>n</sup> et  $n \approx 0,45$ .

Cependant, la composante élastique (après le seuil) du carbopol est supérieure à celle des émulsions pour une contrainte seuil du même ordre de grandeur. De plus, la préparation pour obtenir un fluide homogène (sans piéger de bulle d'air ni former de grumeau) est délicate. Nous

avons préféré à ce fluide l'utilisation d'une émulsion.

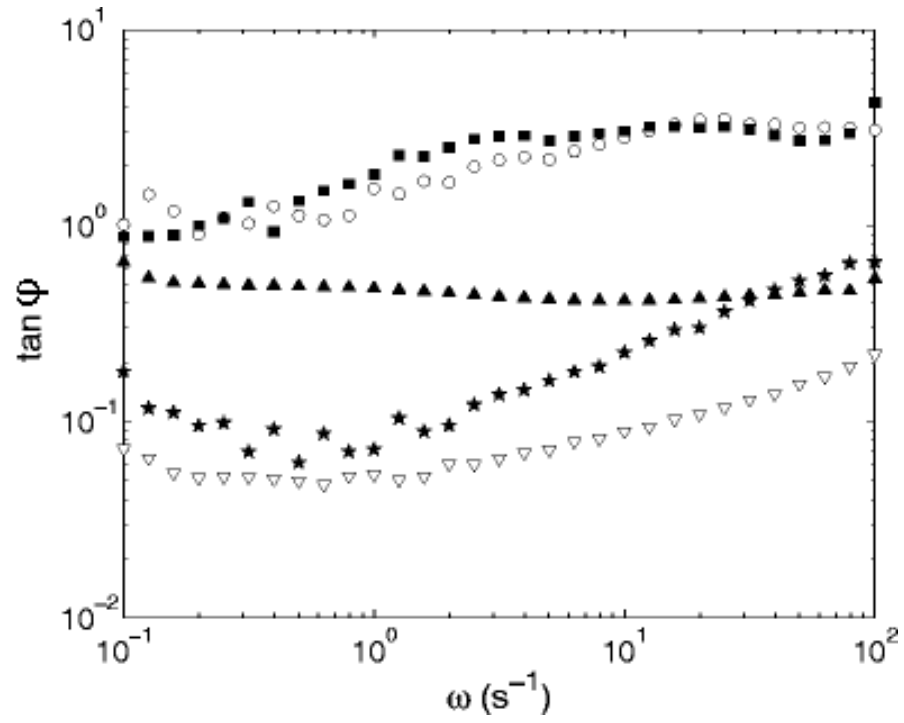
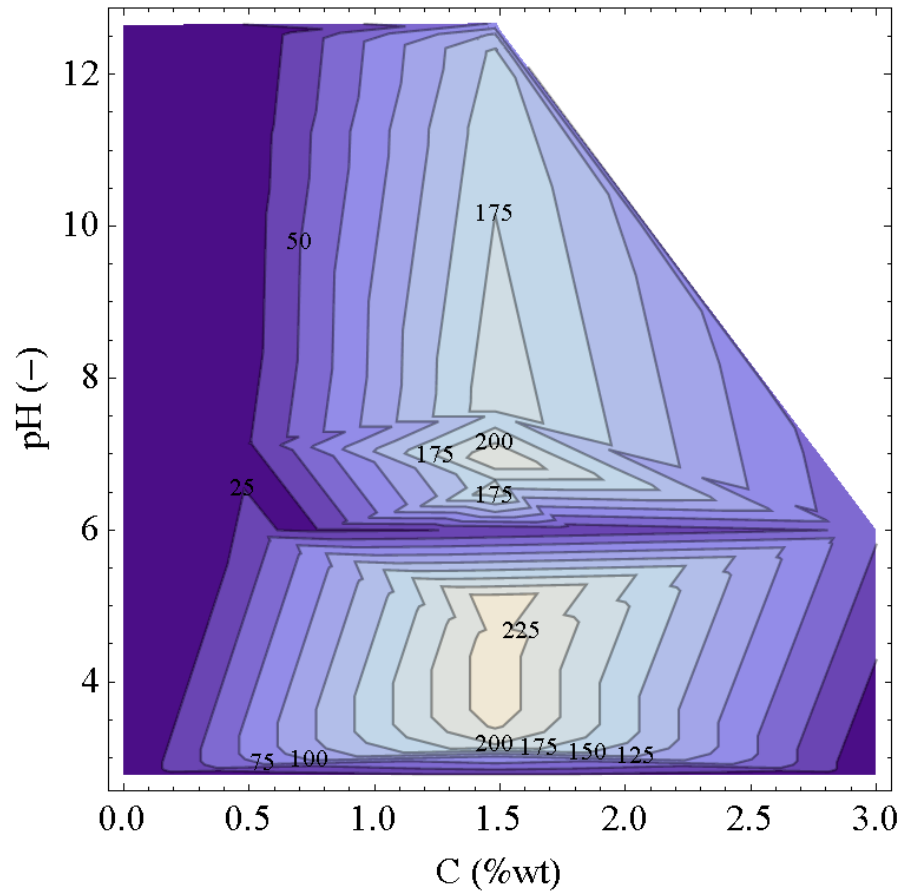
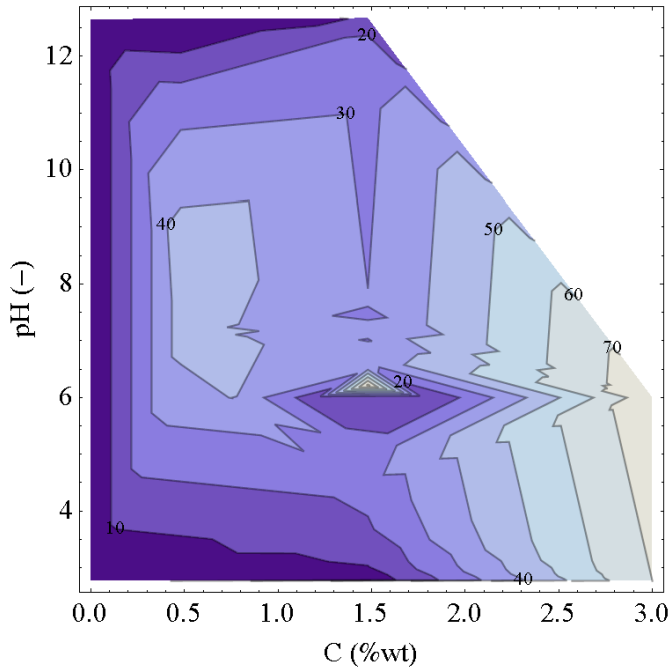


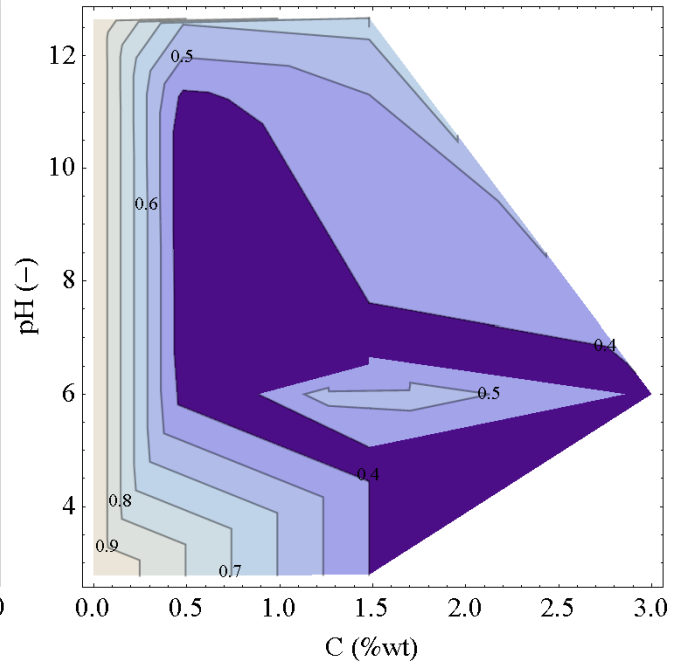
FIGURE 2.16 – D'après, [29],  $\tan(\varphi) = G''/G'$ , caractérisant le comportement viscoélastique, pour une solution de carbopol 940, un pH de 6 et différentes concentrations.  $\circ$  :  $C=0,04\%$  ;  $\blacksquare$  :  $C=0,05\%$  ;  $\blacktriangle$  :  $C=0,08\%$  ;  $\star$  :  $C=0,1\%$  ;  $\nabla$  :  $C=1,0\%$



(a) Contrainte seuil  $\tau_0$  [Pa]



(b) Consistance  $k$  [Pa.s<sup>n</sup>]



(c) Indice de fluidité  $n$  [-]

FIGURE 2.17 – Paramètres rhéologiques d'une loi de type Herschel-Bulkley d'une solution de carbopol en fonction de la concentration et du pH



## 2.3.4 Emulsions huile/eau

### a) Physicochimie des émulsions

Les émulsions sont composées de deux phases liquides, l'une étant dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase continue. Les plus communes sont les émulsions huile/eau, dans lesquelles l'huile dispersée est entourée d'un tensio-actif permettant sa stabilisation. Elles sont fabriquées en cisailant fortement un mélange des deux phases, de manière à apporter l'énergie  $dW$  nécessaire à l'acroissement de surface  $dS$  de contact huile/eau ( $dW = \sigma.dS$ ). Cet apport d'énergie augmente donc le nombre de micelles tout en diminuant leur taille. Leurs propriétés influent fortement sur le comportement rhéologique macroscopique de l'émulsion. Plusieurs régimes sont observés en fonction de leur concentration et de leur taille [30] :

- Le comportement en régime dilué de sphères en suspension a été étudié par Einstein et présente une viscosité newtonienne.
- Le régime concentré commence avec l'apparition d'interactions hydrodynamiques entre les micelles et s'étend jusqu'à l'arrangement de sphères à compacité maximale ( $\approx 74\%$ ). Plusieurs lois tentent de décrire le comportement rhéologique sur des plages variées de concentration. La formule d'Einstein peut être vue comme le premier ordre d'un développement limité et dont les termes suivants tiendraient compte de ces interactions. D'autres tentatives proposent des modèles de type Carreau.
- Le régime fortement concentré, également appelé "compressé", existe pour des concentrations supérieures à 74%. Ceci est rendu possible en déformant les sphères en polyèdres. Le mélange se comporte comme un solide élastique en deçà de la contrainte seuil, qui varie exponentiellement avec la concentration en phase dispersée [31, 32].

Dans notre étude, nous utilisons une émulsion huile/eau industrielle : la mayonnaise. Sa concentration en huile est de 80%, elle fait donc partie des émulsions fortement concentrées. Nous avons veillé à ce que sa composition soit aussi simple que possible. Sa masse volumique est de  $984,5 \pm 0.1$  kg/m<sup>3</sup>. [33] présente une technique pour diluer la mayonnaise sans mûrissement des micelles, ce qui nous a permis d'observer au microscope la distribution de tailles de ces dernières (fig. 2.18). La majorité d'entre elles a un diamètre inférieur à  $15\mu m$ , mais certaines ont probablement déjà

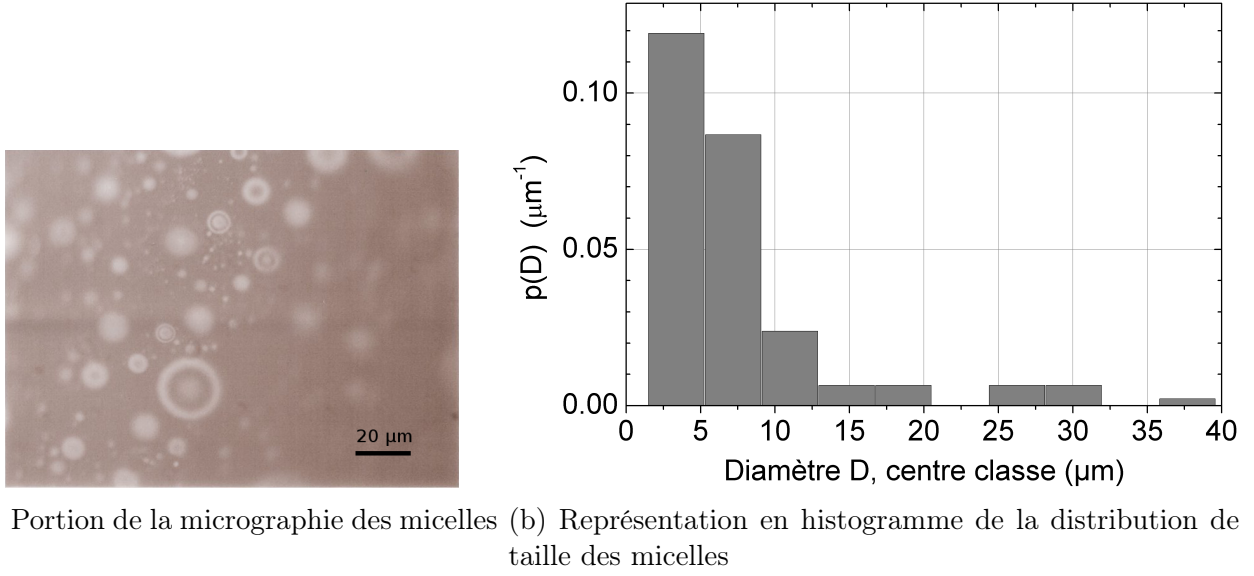


FIGURE 2.18 – Distribution de taille des micelles de notre émulsion

coalescé. Les plus grandes mesurent moins de  $40 \mu m$  de diamètre.

Il est intéressant de comparer le temps de relaxation élastique (inverse de la première fréquence propre) d'une gouttelette avec la constante de temps de la décroissance en pression que nous imposons dans le montage expérimental. Oldroyd [31] a estimé ce temps :

$$t = \frac{\eta R}{\sigma} \frac{(3 + 2\lambda)(16 + 19\lambda)}{40(\lambda + 1)} \quad (2.11)$$

où  $\lambda$  est le rapport des viscosités dynamiques de la phase dispersée à la phase continue,  $\eta$  la viscosité de la phase continue,  $\sigma$  la tension interfaciale entre les deux phases et  $R$  le rayon des micelles. Nous avons  $t$  de l'ordre de  $10^{-5}$  s. L'élasticité qui lui est associée ne se manifestera que dans le cas des écoulements élongationnels ou instationnaires.

## b) Mesures

Les propriétés rhéologiques de la mayonnaise ont été mesurées avec le rhéomètre cône-plan. L'émulsion que nous achetons contient de l'air sous forme de microbulles (c'est une triple émulsion huile-air/eau). Ces dernières étant déformables, elles ajoutent une composante élastique au fluide qui nous est préjudiciable. Nous les retirons en plaçant sous vide l'intégralité du fluide qui sert à

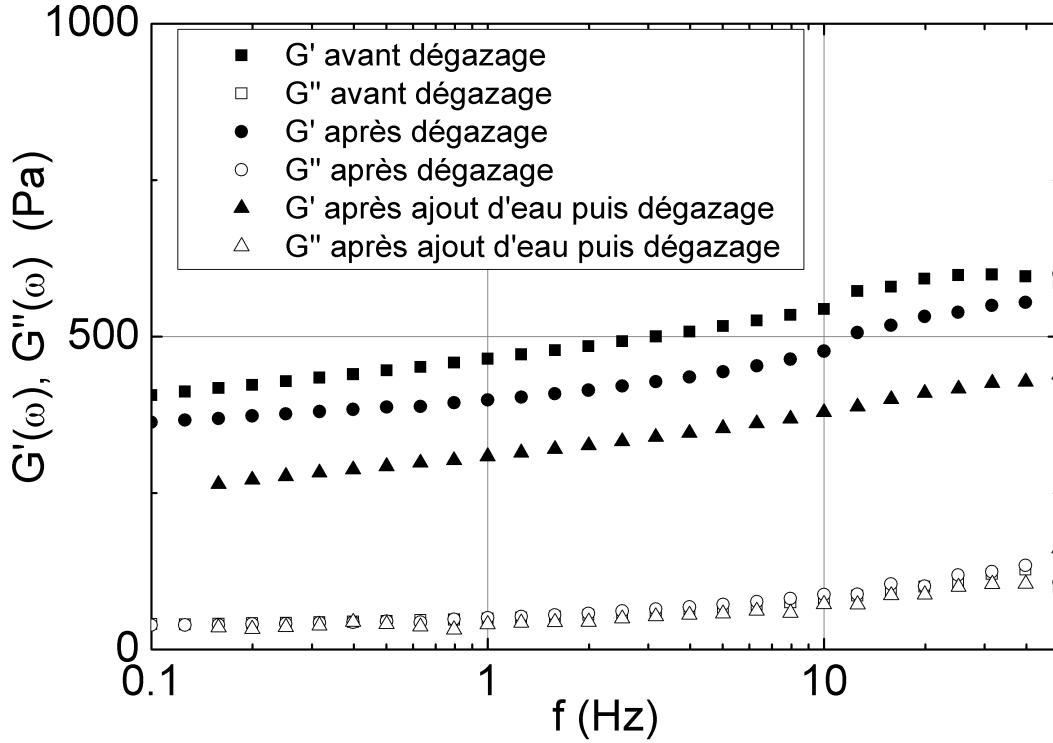


FIGURE 2.19 – Modules de stockage (symboles noirs) et de perte (symboles blancs) de l'émulsion. ■ : avant dégazage, ● : dégazée sans eau, ▲ : dégazée avec adjonction préalable d'eau

l'expérience à l'intérieur d'un dessiccateur. Afin de faciliter leur évacuation, nous baissions temporairement la viscosité en ajoutant de l'eau. La mise sous vide dure deux jours et évapore l'excédent d'eau que nous avons introduit préalablement. Les résultats en termes de module de stockage et de perte après chaque étape sont présentés fig. 2.19. L'adjonction d'eau et le dégazage permettent de réduire de 47% le module de stockage sans modifier le module de perte.

Le rhéogramme est mesuré pour une rampe de contrainte croissante et immédiatement suivie d'une rampe décroissante. La fig 2.20 montre qu'il n'y pas de modification significative et par conséquent l'effet de la thixotropie est négligeable.

Sur la figure 2.21, on peut voir le rhéogramme mesuré avec le rhéomètre cône-plan et celui mesuré à l'aide du capillaire en utilisant la formule de Rabinovitch-Mooney (2.10). Or, comme nous connaissons la nature de la loi rhéologique du fluide (de type Herschel-Bulkley), nous avons préféré utiliser l'expression théorique du noyau 2.2 pour déterminer les trois paramètres qui définissent la loi de comportement de ce fluide. Cette façon de procéder s'avère très proche du rhéogramme mesuré par cône-plan. En effet, la formule de Rabinovitch-Mooney, qui permet de mesurer les

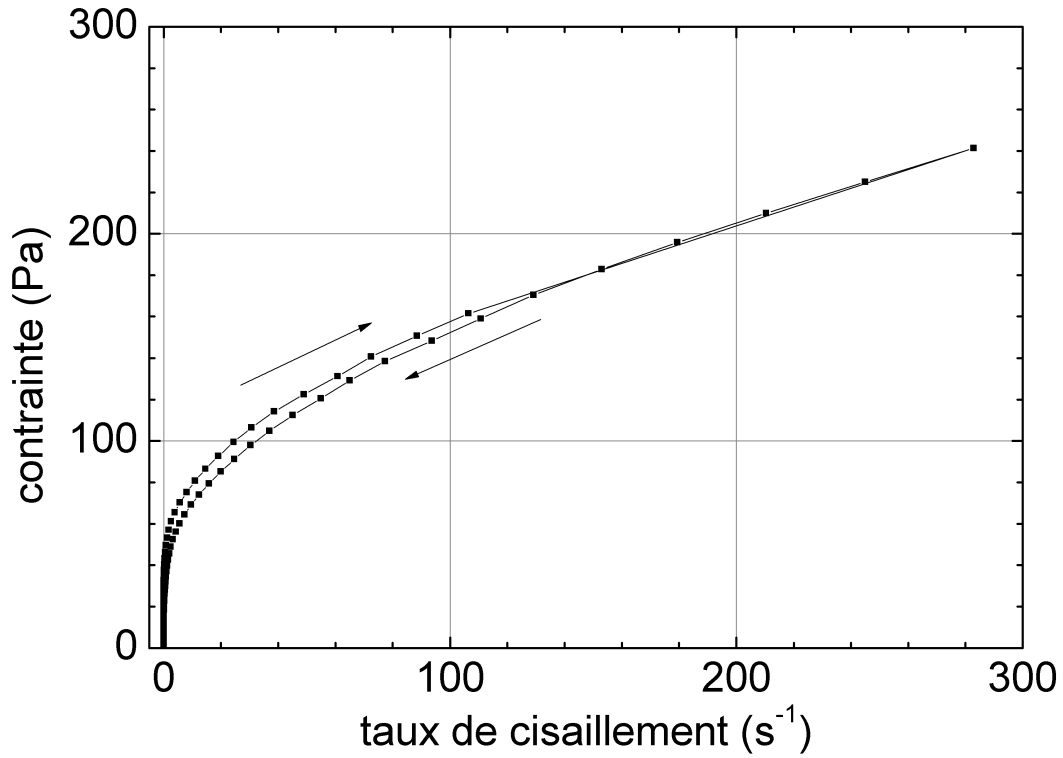


FIGURE 2.20 – Rhéogramme de l'émulsion avec mesure de thixotropie

	Rh. cap. Rab. Mooney	Rh. cap. régression du kernel	Rh. cône-plan
$\tau_0$ (Pa)	64.7	49.0	47.03
$k$ (Pa.s <sup>n</sup> )	2.22	4.52	6.63
$n$ (-)	0.821	0.647	0.573

TABLE 2.3 – Paramètres de la loi rhéologique d'une même émulsion, acquis de trois manière différentes

contraintes à la paroi, ne traduit pas exactement la nature des déformations au coeur de l'écoulement dans le capillaire (qui est non-contrôlable car le fluide est non-newtonien). Les paramètres issus de la mesure expérimentale directe du kernel seront retenus pour l'inversion de l'équation de Volterra. Leurs valeurs numériques sont résumées dans le tableau 2.3. En conclusion, sous réserve de connaître le type de loi rhéologique qu suit le fluide, nous pouvons nous contenter d'une mesure de la relation débit-perte de charge pour caractériser ce fluide.

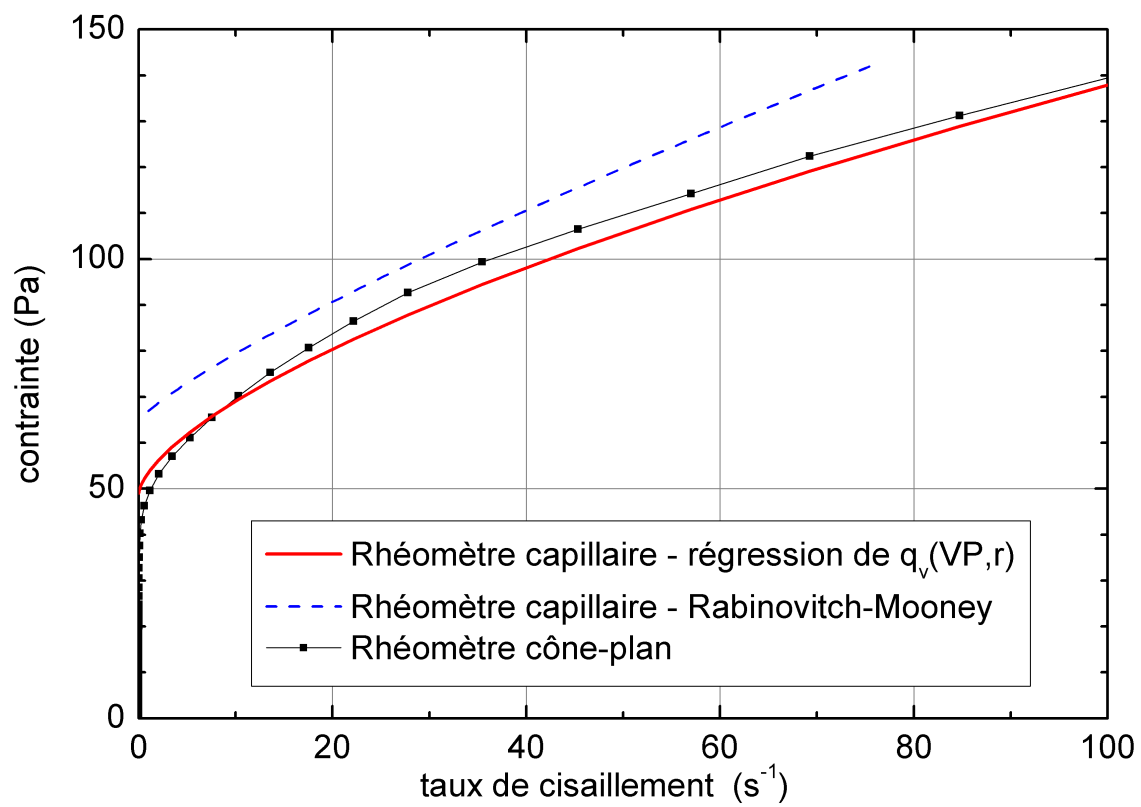


FIGURE 2.21 – Comparaison des rhéogrammes d’une même émulsion, obtenus de différentes manières

## 2.4 Montage et protocole expérimentaux

### 2.4.1 Choix de milieux poreux et description statistique

Les milieux poreux choisis seront des milieux poreux modèles. Ceux-ci sont constitués de faisceaux de capillaires de verre de diamètres calibrés (l'incertitude relative des diamètres est comprise entre 1 et 2 pour 1000), dans le cas des distributions monodisperse et bidisperse. Quant aux faisceaux de capillaires polydisperses dont les densités de probabilité sont préalablement fixées, ils sont réalisés à l'aide de forages de trous débouchants. Ces distributions sont re-mesurées optiquement après réalisation. Le troisième type de modèle de poreux est un matériau fritté, constitué de billes de polyéthylène de diamètre de 1 mm.

#### a) Milieux poreux utilisés

Un capillaire unique en verre de diamètre calibré  $D_1 = 1025\mu m$  permet la détermination de l'expression du noyau de l'équation intégrale (eq. 2.2) et constitue un des tests de validation du montage expérimental. Il est collé dans une matrice en bois, que nous considérons imperméable par rapport au capillaire (fig. 2.22.a).

Un faisceau de capillaires de rayons bidisperses est constitué de 18 capillaires de diamètre  $D_1 = 1028\mu m$  et de 20 capillaires de diamètre  $D_2 = 1895\mu m$  (fig. 2.22.b).

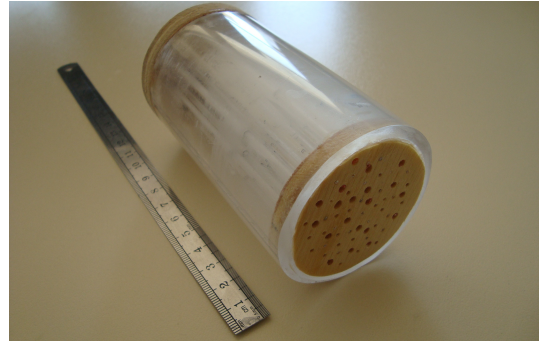
Nous avons également fabriqué par perçage deux faisceaux de capillaires de distributions polydisperses, dans des plaques épaisses en PVC et PMMA. La première distribution est semblable à une répartition en log-normale, comme celle rencontrée pour les grès de Fontainebleau (fig. 2.22 c1 et c2). La seconde est une bimodale, comme celle rencontrée dans le silicate fritté A10 (fig. 2.22 d1 et d2). Le diamètre des forêts employés varie de  $400\mu m$  à  $1200\mu m$ , par pas de  $100\mu m$ . La distribution monomodale est composée de 180 pores et la distribution bimodale de 173.

Le polyéthylène fritté est constitué d'un agrégat de grains agencés aléatoirement (fig. 2.23). Une coupe stéréologique est obtenue après saturation en résine noire et polissage. Sa porosité est mesurée par observation au microscope optique. Quant à la distribution de tailles de pores, elle est déterminée par porosimétrie au mercure (fig. 2.24). On considère dans cette expérience, pour

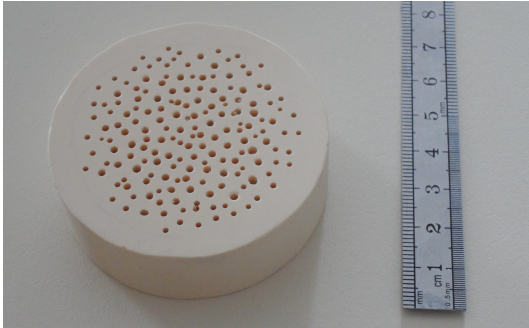
le couple polyéthylène/mercure, que l'angle de contact de mouillage est de  $130^\circ$  à l'avancée comme au recul, la tension de surface est de 485 mN/m. La masse volumique du mercure est de 13 514 kg/m<sup>3</sup>. Le volume de mercure cumulé (exprimé en mL/g d'échantillon), introduit dans le milieu poreux par incréments de pression, est représenté sur l'échelle de droite. La distribution normalisée est donc  $dV(r)/dr$  (échelle de gauche), où  $V(r)$  est le volume des pores de rayons inférieurs à  $r$ . La distribution ainsi mesurée présente un mode unique centré autour de  $87,5 \mu m$ . La pression minimale de remplissage de la chambre contenant l'échantillon (avant de démarrer l'injection) ne permet pas de déterminer les rayons supérieurs à  $170 \mu m$ . La coupe stéréologique suggère l'existence de rayons de pores jusqu'à  $300 \mu m$ . La porosité donnée par la porosimétrie au mercure est de 28,05%, tandis que la stéréologie donne 39,55% par comptage de tous les pixels. Il est donc possible que les plus grands pores, participant pour un quart de la porosité totale percolante, aient été "invisibles" à cette mesure.



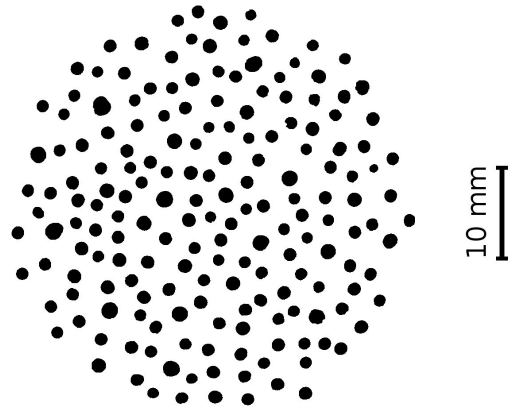
(a) Capillaire unique de diamètre  
 $D_1 = 1025\mu m \pm 2,3\mu m$



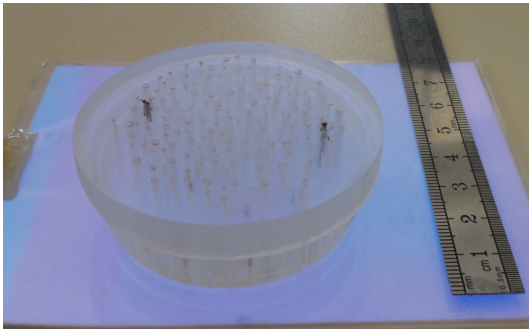
(b) Distribution bidisperse  
 $D_1 = 1025\mu m \pm 2,3\mu m$  et  $D_2 = 1895 \pm 1,5\mu m$



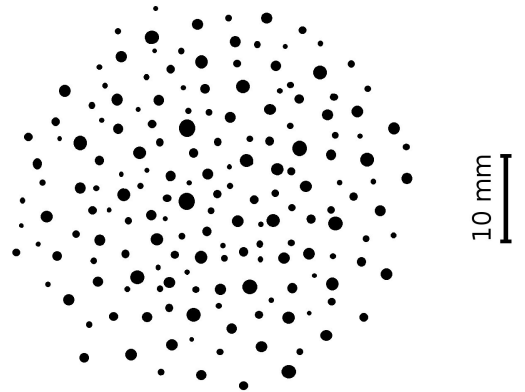
(c.1) Echantillon de distribution monomodale  
 $\mu = 700 \mu m$  et  $\sigma = 100 \mu m$



(c.2) Image seuillée de la distribution monomodale



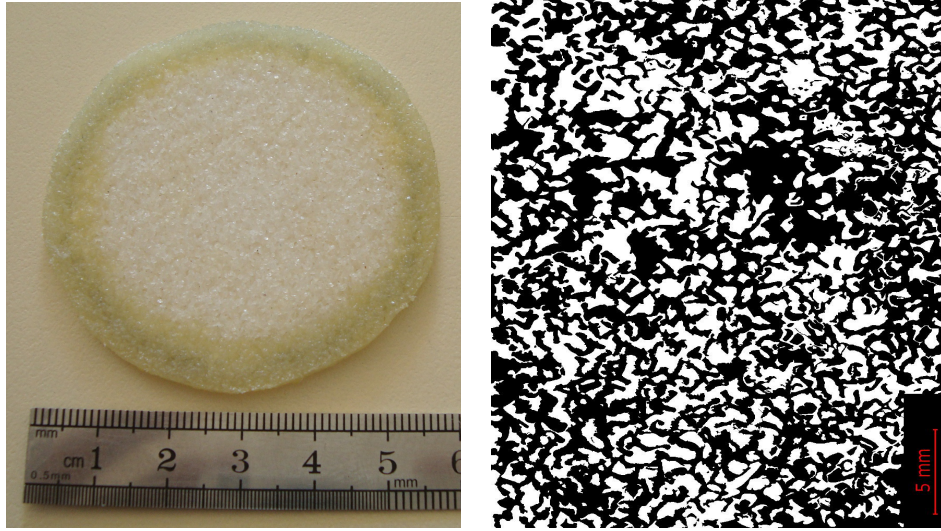
(d.1) Echantillon de distribution bimodale  
 $(\mu_1 = 350\mu m; \sigma_1 = 70\mu m)$   
 $(\mu_2 = 630\mu m; \sigma_2 = 100\mu m)$



(d.2) Image seuillée de la distribution bimodale

FIGURE 2.22 – Milieux poreux modèles dont la taille de chaque pore est connue





(a) Vue générale de l'échantillon (b) Coupe stéréologique seuillée

FIGURE 2.23 – Billes de polyéthylène frittées

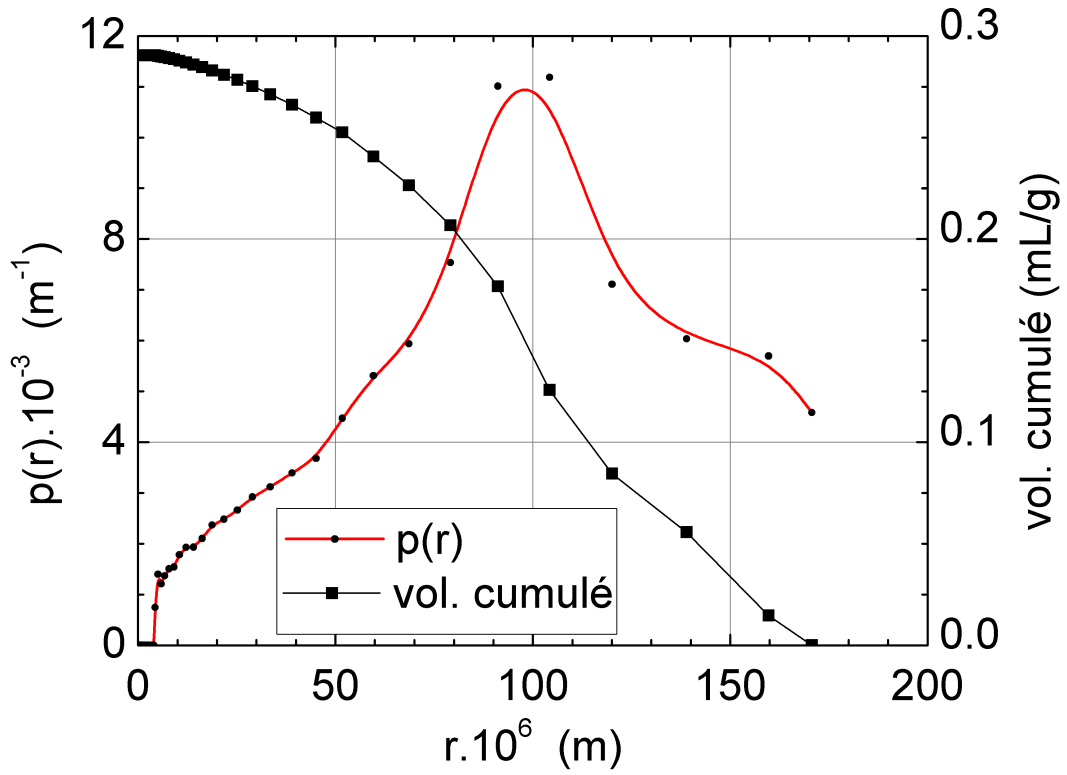


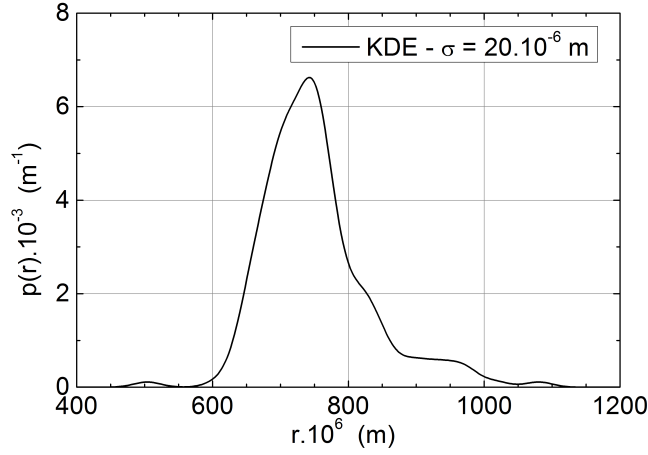
FIGURE 2.24 – Distribution de taille de pores du polyéthylène fritté, mesurée par porosimétrie à mercure. Mesure effectuée en collaboration avec le TREFLE (Bordeaux)

## b) Représentation statistique

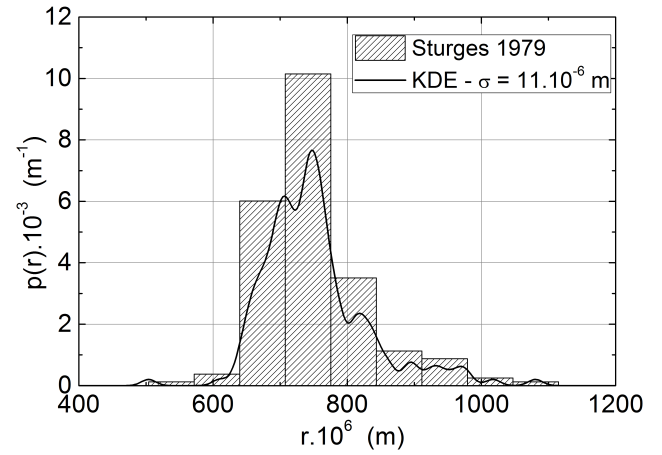
Les tubes capillaires de nos milieux poreux modèles obéissent à des distributions discrètes, qu'il faudra comparer aux distributions continues que nous obtiendrons par inversion des courbes d'injection. Pour que cela soit possible, une étape de pré-traitement est nécessaire.

Partant de la distribution discrète mesurée optiquement, la densité de probabilité continue correspondante est reconstruite à partir d'une estimation par noyaux gaussiens. Cette méthode, décrite en annexe B, consiste à placer une gaussienne centrée sur chaque rayon et à choisir un écart type  $\sigma_{KDE}$  servant de paramètre de lissage. Cet écart type est défini en fonction de la précision des mesures et de la largeur des bandes des histogrammes (annexe B).

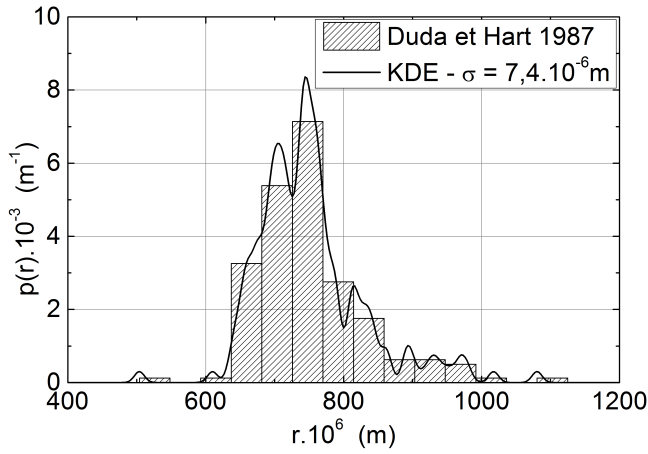
Les distributions polydisperses de nos milieux poreux, représentées en histogrammes, puis reconstituées à l'aide de noyaux gaussiens, sont données sur les figures 2.25 et 2.26. En faisant correspondre  $\pm 3\sigma_{KDE}$  aux largeurs des classes des histogrammes, nous avons pu reconstruire les distributions continues correspondantes à chacun des histogrammes. À noter que nos histogrammes sont d'autant plus filtrés que l'écart type des noyaux est grand. Dans ces conditions, on perd des informations particulières, comme les modes secondaires. Dans tous les cas, nos distributions sont normalisées. Par la suite,  $\sigma_{KDE}$  est donné par l'incertitude de mesure.



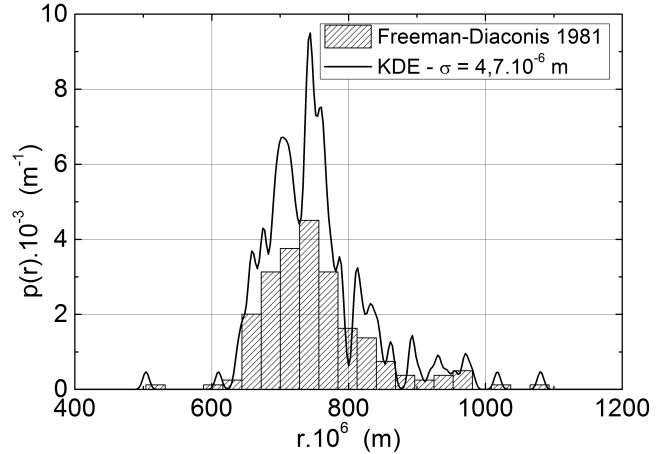
(a) Lissage par KDE limite avant perte d'information



(b)  $B = 9$  (règle de Sturges)

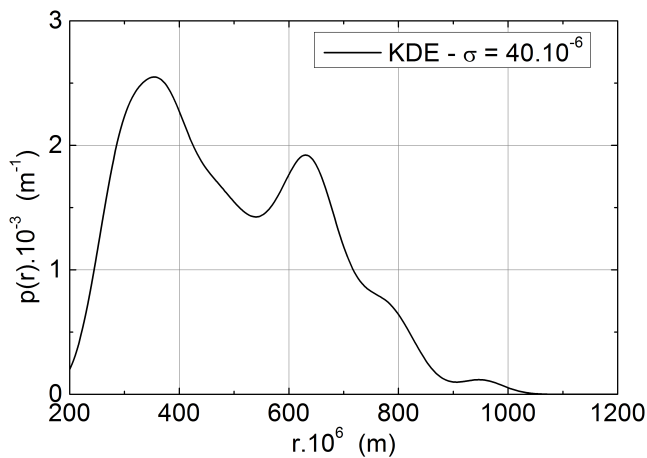


(c)  $B = 14$  (règle de Duda et Hart)

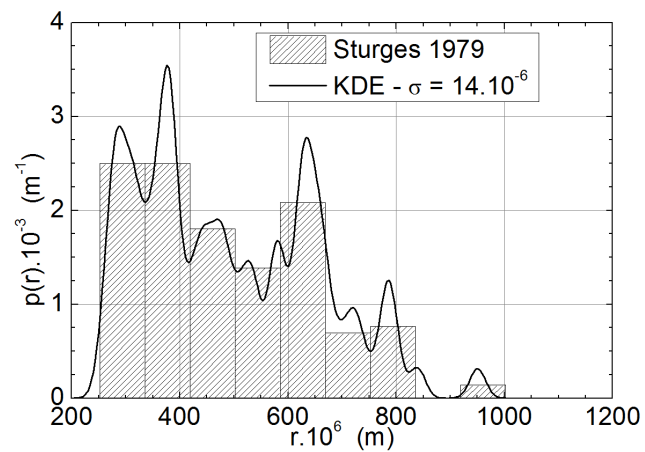


(d)  $B = 21$  (règle de Freeman-Diaconis)

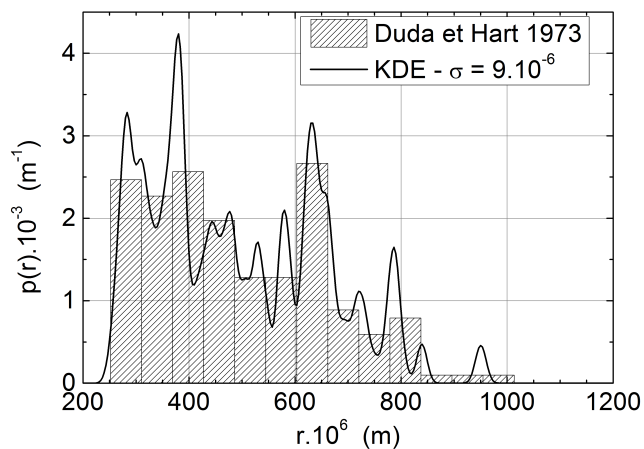
FIGURE 2.25 – Représentations en histogrammes et densités lissées par des noyaux gaussiens de la distribution log-normale



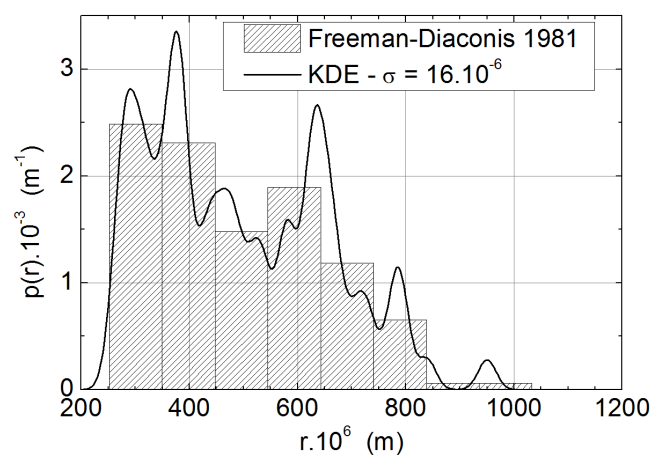
(a) Lissage par KDE limite avant perte d'information



(b)  $B = 9$  (règle de Sturges)



(c)  $B = 13$  (règle de Duda et Hart)



(d)  $B = 8$  (règle de Freeman-Diaconis)

FIGURE 2.26 – Représentations en histogrammes et densités lissées par des noyaux gaussiens de la distribution bimodale

### c) Normalisation des distributions discrètes

Dans notre expérience d'injection, le débit mesuré étant la somme discrète des débits élémentaires, chaque capillaire de rayon  $r_i$  est présent  $n_i$  fois avec une pondération de 1. Or, le débit total donné par l'équation de Volterra 2.4 n'est que le débit moyen, puisque  $p(r)$  est normalisée. Les distributions inversées expérimentalement ne sont donc pas normalisées. Pour comparer deux résultats, il est donc nécessaire au préalable de les normaliser par l'aire sous leurs courbes. Cette grandeur vaut d'ailleurs  $N = \sum n_i$ , le nombre de chemins percolants de l'échantillon, si aucune erreur n'est commise par ailleurs.

## 2.4.2 Description du montage

Nous avons réalisé un montage permettant la mise en mouvement du fluide au sein d'un échantillon et la mesure du débit et de la différence de pression de part et d'autre de cet échantillon (fig. 2.27 et 2.28). À l'instar des rhéomètres à contrainte imposée, nous avons choisi d'imposer le gradient de pression et non le débit, afin de mieux estimer la plus grande taille de pore. En effet, ceux-ci sont détectés par la transition débit nul/non-nul, que ne peut révéler un dispositif asservi en débit. Le montage est décrit dans sa globalité. Le fonctionnement et la procédure d'étalonnage des instruments de mesure sont décrits en annexe D.

### a) Principe de fonctionnement

Un compresseur (C) fonctionnant en continu fournit une pression et un débit dépendant de ses caractéristiques. Un jeu de vannes (V1) et (V2) permet de réguler la pression à l'intérieur d'un réservoir (R). La pression statique de l'air y est transmise au fluide viscoplastique par l'intermédiaire d'un piston (P) libre. La fonction de ce dernier est d'éviter la digitation, qui apparaît lorsqu'un fluide en pousse un autre plus visqueux [34]. Ce phénomène est amplifié dans le cas de fluides viscoplastiques, car la viscosité diverge aux faibles gradients de vitesse. Le réservoir est également muni d'un manomètre (M) placé dans la phase "air" pour contrôler qualitativement la pression et d'une vanne de décharge (V3) en cas de problème.

Le milieu poreux (MP) est encastré entre deux chambres (Ch1) et (Ch2) assurant l'établis-

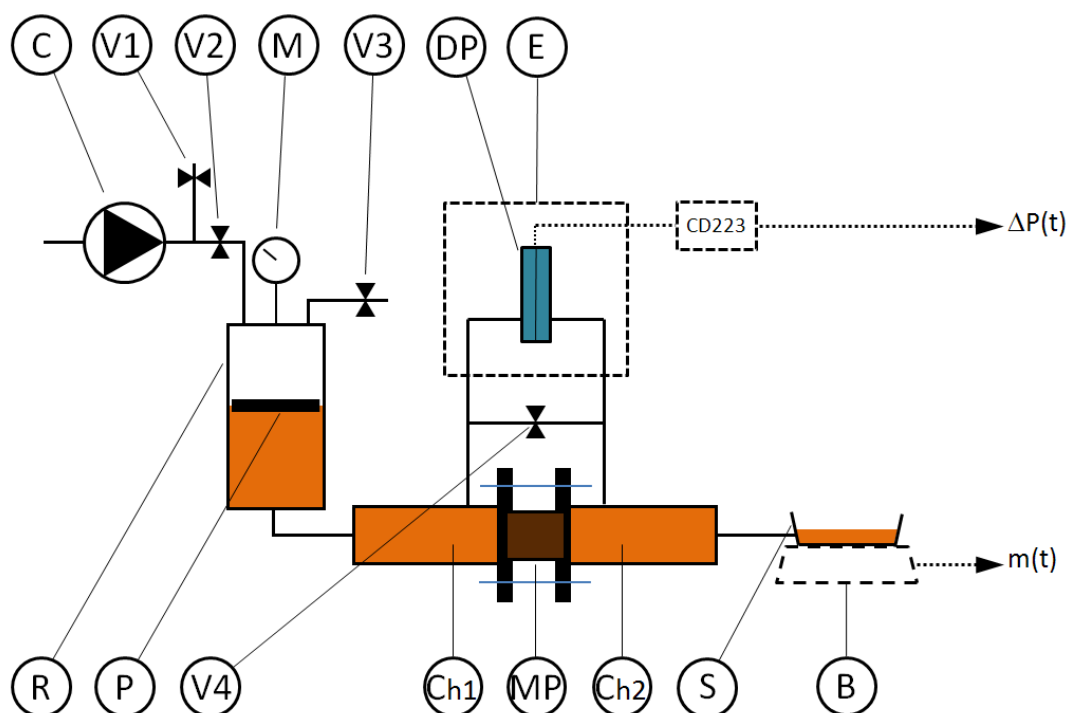


FIGURE 2.27 – Schéma du montage complet pour l'injection de fluide à seuil

ment de l'écoulement. L'étanchéité est assurée par un épaulement qui maintient l'échantillon en position et un joint torique comprimé par des tire-fonds (fig. 2.29).

Deux prises de pression, placées à l'amont et à l'aval de l'échantillon, permettent de mesurer directement la différence de pression, ce qui permet de s'affranchir de la fonction de transfert introduite par le biais d'autres éléments du montage. La mesure de pression différentielle est réalisée par un capteur inductif à membrane (DP103) dont le corps d'épreuve est placé dans une enceinte (E), capitonnée de mousse afin de prévenir les variations de température interne. Une vanne (V4) permet de court-circuiter les prises de pression et équilibrer parfaitement la membrane autour du zéro. Le débit massique est mesuré en sortie à l'aide d'une balance de précision KERN PLJ360 (B) dont le signal de sortie est acheminé à un ordinateur par une liaison RS232.

Un bac de sortie (S) est posé sur la balance et relié à la chambre aval (Ch2) par un tuyau souple horizontal et en jet immergé (afin d'éviter les effets de capillarité). Pour limiter l'évaporation, un film plastique est déposé sur le bac.

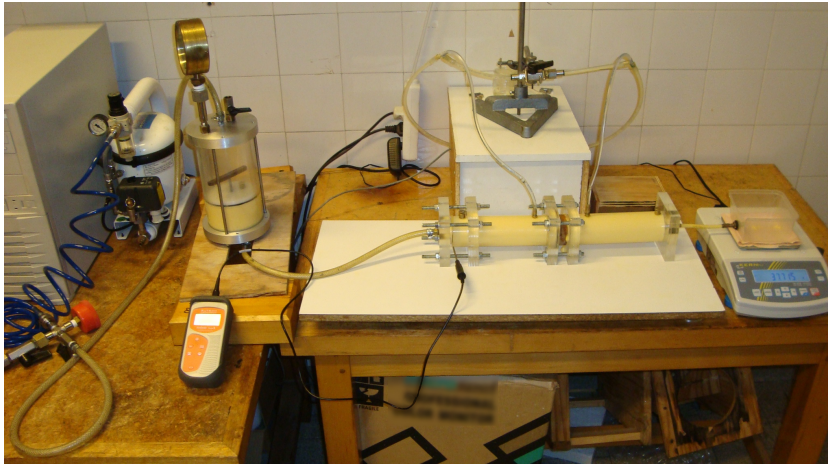


FIGURE 2.28 – Photographie du montage complet pour l'injection de fluide à seuil

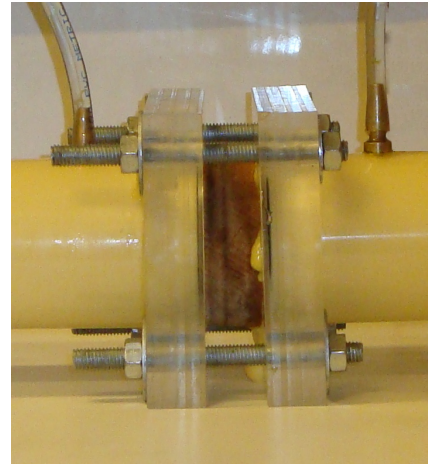


FIGURE 2.29 – Encastrement de l'échantillon poreux entre les deux chambres d'injection

## b) Protocole de remplissage et mise en route

L'ensemble du dispositif expérimental est saturé de fluide avant injection, depuis l'orifice de sortie jusqu'au réservoir. Nous utilisons une seringue pour remplir les différentes chambres et contrôler l'absence de bulles d'air. Le milieu poreux est saturé en injectant l'émulsion par l'orifice de sortie, de manière à faire ressortir l'air présent dans les pores par la chambre amont. Une fois tout le fluide en place, le piston muni d'une purge d'échappement d'air est plaqué contre le fluide.

Tous les appareils sont allumés deux heures avant leur utilisation, que ce soit pour les étalonner ou réaliser une mesure, afin que la température des composants électroniques soit stationnaire. Un programme que nous avons réalisé sous Labview permet l'enregistrement synchronisé de la masse écoulée et de la différence de pression en fonction du temps.

Deux modes opératoires sont envisagés. Le premier consiste à attendre l'établissement de la pression et du débit entre chaque mesure. La mesure est parfaitement stationnaire, mais le temps de stabilisation est suffisant pour vider le réservoir aux grands gradients de pression, ce qui ne permet l'acquisition que de deux ou trois points expérimentaux. La manipulation du fluide, pour re-remplir ce réservoir un grand nombre de fois, entraîne une détérioration de la structure régissant le seuil. Un second mode opératoire permet une mesure en continu sur toute la gamme de gradient de pression. Ce dernier est monté jusqu'au point le plus haut, puis stabilisé. Le réservoir est ensuite

isolé par la vanne V2, puis une légère fuite au niveau de V3 permet de relaxer la pression jusqu'à ce que le débit soit nul en régime quasi-stationnaire.

Le calcul des incertitudes de mesure pour le traitement des données est systématique et seuls les résultats sont présentés dans les parties suivantes. La procédure appliquée est détaillée et justifiée en annexe A. Elle fait référence également aux filtres numériques et méthodes d'interpolation employés.

### 2.4.3 Validation du montage

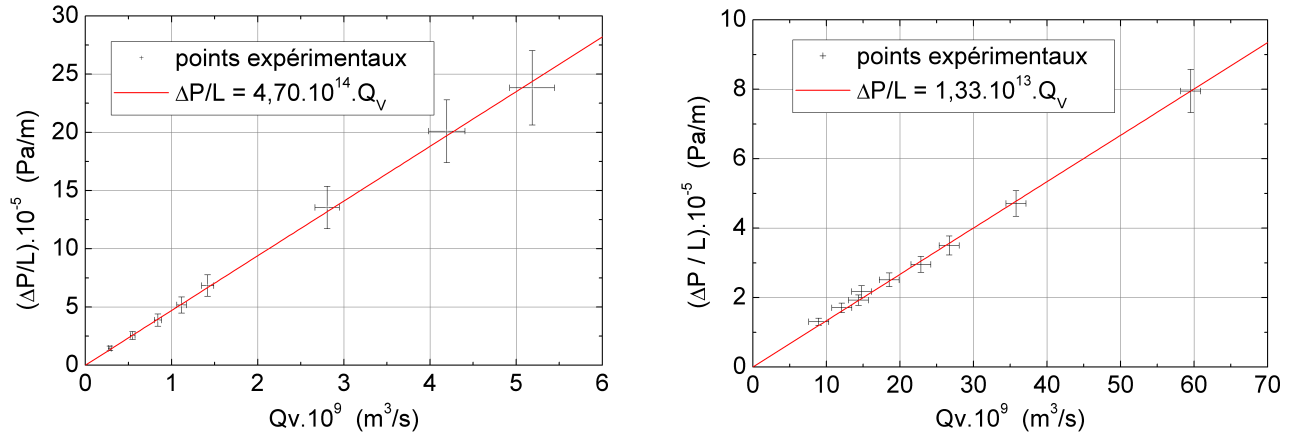
Nous validons le montage avec deux jeux de capillaires (un seul de diamètre  $289 \mu m$ , puis deux en parallèles de diamètres  $289 \mu m$  et  $680 \mu m$ ), en utilisant la même huile que celle pour l'étalonnage du capteur de pression. Le résultat des injections est représenté sur le graphique 2.30. L'huile étant newtonienne, nous utilisons simplement la relation de Poiseuille (eqn. 1.8) afin d'obtenir sa viscosité dynamique  $\eta$ .

Les valeurs mesurées sont résumées dans le tableau 2.4. La valeur de référence  $\eta_{ref}$  est donnée par le rhéomètre rotatif - muni de la géométrie cône-plan - à la température ambiante lors de la validation (d'où la variation de viscosité entre les deux mesures). Dans les deux cas, l'incertitude de mesure  $\sigma_{\nabla P/Q_V}$  ne vaut qu'un centième de  $\nabla P/Q_V$ ; elle représente l'erreur de linéarité et de répétabilité. Le fait que la dispersion par rapport à la théorie soit très faible pour toutes les valeurs de débit et de perte de pression, permet de valider le montage et la chaîne d'acquisition. De ce fait, l'erreur relative des mesures de viscosité est de l'ordre du centième également.

Diamètre(s)	L	$\nabla P/Q_V$	$\sigma_{(\nabla P/Q_V)}$	$\eta$ mesurée	$\sigma_\eta$	$\frac{ \eta - \eta_{ref} }{\eta_{ref}}$
1 x $289 \mu m$	4.5 mm	$4,70.10^{14}$ Pa.s/m <sup>4</sup>	$4.10^{12}$ Pa.s/m <sup>4</sup>	80.5 mPa.s	0.7 mPa.s	<b>2,7%</b>
1 x $289 \mu m$ 1 x $680 \mu m$	7.8 mm	$1,33.10^{13}$ Pa.s/m <sup>4</sup>	$1.10^{11}$ Pa.s/m <sup>4</sup>	72.3 mPa.s	0.6 mPa.s	<b>0.8%</b>

TABLE 2.4 – Résultats de l'injection d'une huile newtonienne dans des capillaires de diamètres calibrés





(a) Injection dans un seul capillaire de diamètre 289  $\mu\text{m}$  (b) Injection dans deux capillaires en parallèle, de diamètres 289 et 680  $\mu\text{m}$

FIGURE 2.30 – Injection d’une huile newtonienne dans des capillaires calibrés, pour la validation du montage et de la chaîne d’acquisition

## 2.5 Résultats expérimentaux

Nous présentons maintenant les résultats des injections d’émulsion dans différents milieux poreux modèles choisis pour notre étude. L’injection dans un capillaire unique de diamètre calibré permet de déterminer le kernel de l’équation de Volterra. Ensuite, nous présentons les résultats des injections (courbes caractéristiques et inversions) à travers les différents poreux. À cette occasion, nous comparons les résultats obtenus à l’aide des deux méthodes d’inversion (numériques et analytiques). Enfin, les résultats permettent également d’estimer la précision de la méthode, soit par le calcul de la dispersion des mesures, soit par comparaison des différents moments statistiques des distributions. La reproductibilité est vérifiée en injectant deux émulsions différentes dans chaque milieu poreux et en vérifiant la concordance des résultats.

### 2.5.1 Injection dans un capillaire unique

Nous enregistrons sur une longue période de manière synchronisée la masse et le gradient de pression (fig. 2.31 et 2.32) et obtenons une courbe paramétrée en temps (fig. 2.33) après traitement. Sur ces enregistrements, l’intervalle  $0 < t < 200$  s correspond à la montée en pression, le ressaut visible sur la figure 2.31 à  $t = 200$  s à la fermeture de la vanne V2. Enfin pour  $t > 200$  s, la décroissance exponentielle de la pression, caractéristique de la fuite contrôlée par la vanne V3,

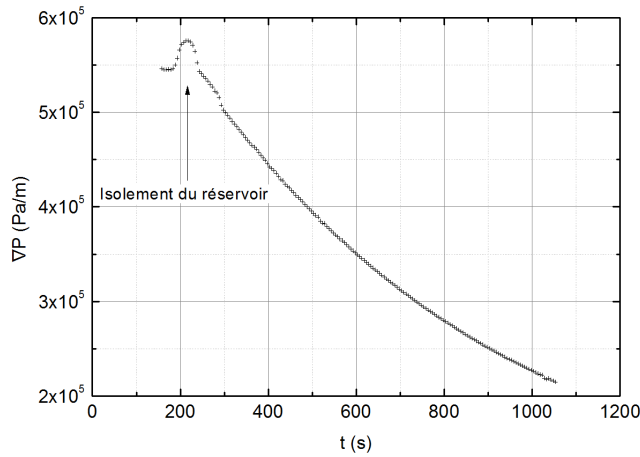


FIGURE 2.31 – Evolution du gradient de pression en fonction du temps

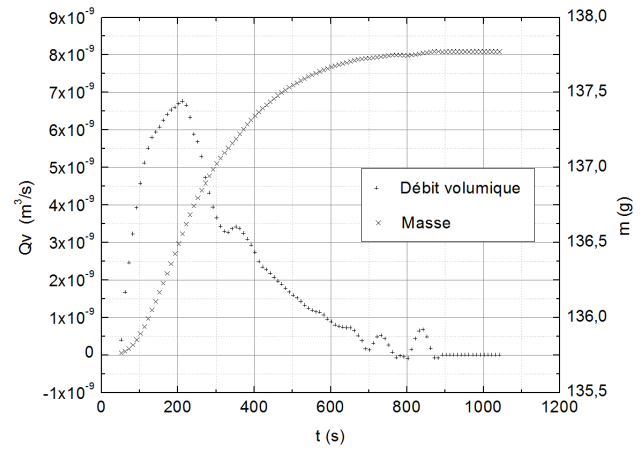


FIGURE 2.32 – Evolution de la masse et du débit en fonction du temps

permet un enregistrement rapide d'un nombre important de points expérimentaux. En effet, comme le fluide est très visqueux, le temps de diffusion de la quantité de mouvement est très court par rapport au temps de relaxation du gradient de pression. L'évolution de la masse en fonction du temps mesurée, correspondante au gradient de pression imposé, est donnée par la figure 2.32. Le débit massique correspondant est obtenu par dérivation de cette masse. Celui-ci devenant très faible en fin de relaxation du gradient de pression, il est difficilement mesurable, ce qui pose quelques problèmes pour la détermination des grands pores. La résolution en masse étant finie, nous utilisons un filtre pour éliminer les bruits "HF".

La courbe d'injection expérimentale (courbe caractéristique " $Q_V/\nabla P$ ") est comparée avec la courbe d'injection calculée à partir des paramètres rhéologiques mesurés avec le rhéomètre cône-plan. Les résultats sont en bon accord, malgré la différence des méthodes de mesures. L'origine des écarts observés entre les points expérimentaux et la courbe "théorique" est également expliquée par le traitement des rhéogrammes (partie 2.3.4.b). Ceci nous permet de valider notre montage dans le cas de l'injection d'un fluide à seuil, de considérer que le régime d'écoulement est quasi-stationnaire et non-inertiel.

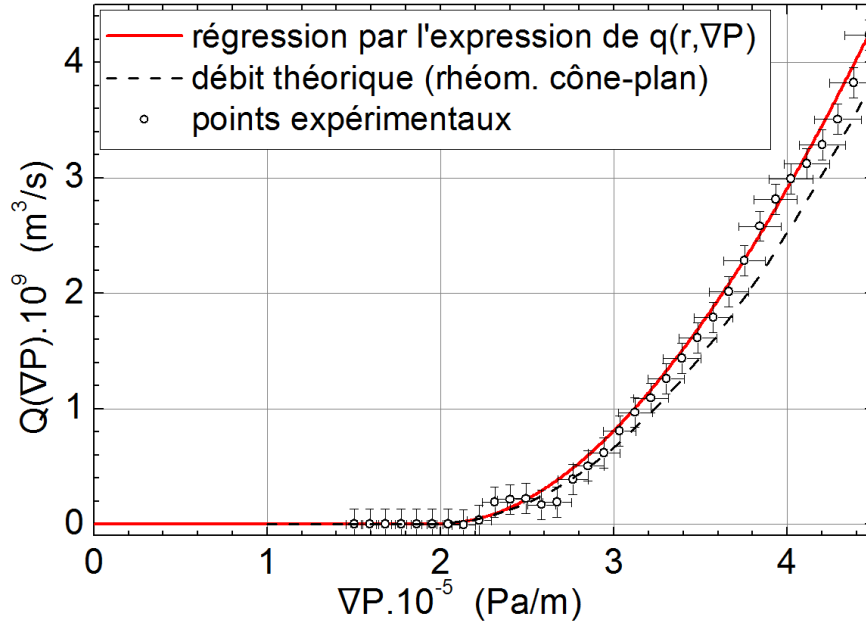
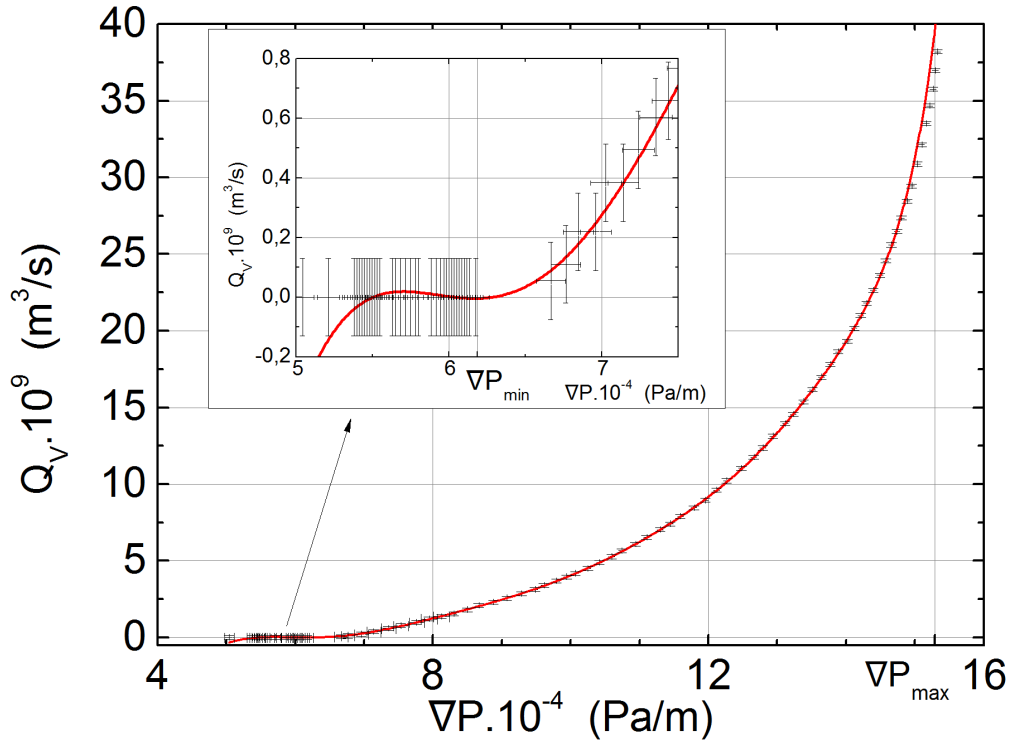


FIGURE 2.33 – Courbe directe d’injection d’une émulsion dans un capillaire de diamètre  $1025\mu m$

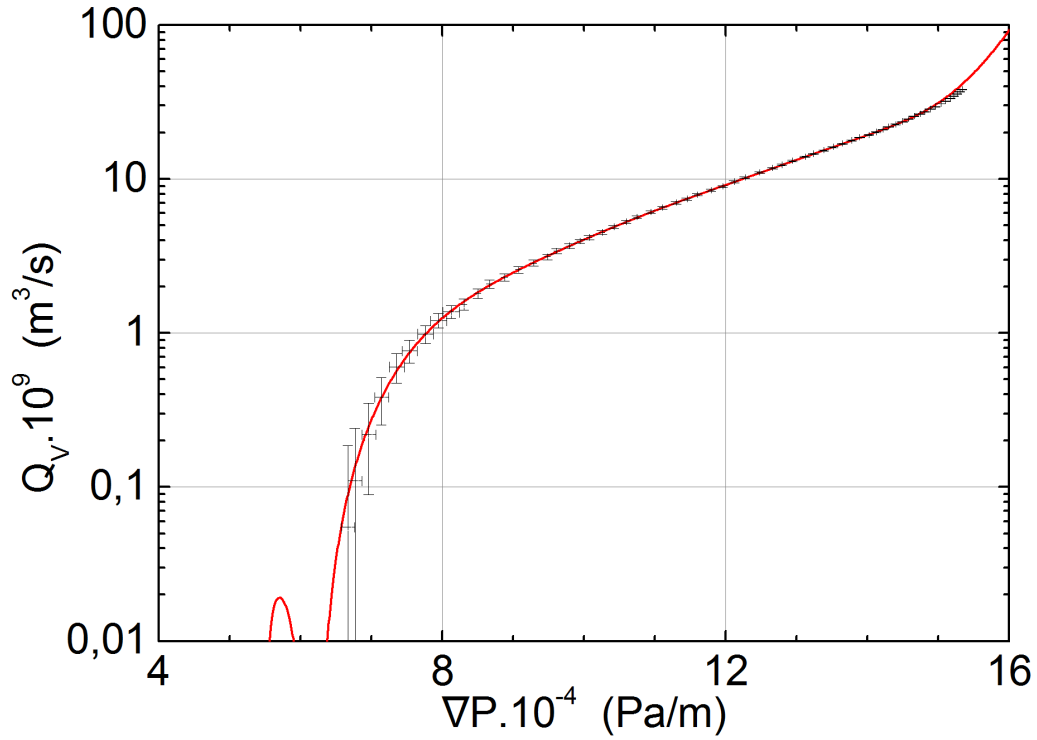
## 2.5.2 Distribution bidisperse

### a) Distribution déterminée expérimentalement

La courbe d’injection directe d’émulsion dans le milieu poreux constitué par la distribution bidisperse de capillaires est présentée figure 2.34. L’erreur en gradient de pression est beaucoup plus faible que précédemment grâce à la longueur des capillaires ( $L = 125\text{mm}$ ), qui est connue avec une précision relative  $\sigma_L/L = 5,3 \cdot 10^{-5}$ . La représentation logarithmique est également intéressante pour accentuer les effets d’échelle : l’erreur relative en débit croît jusqu’à la limite de l’écoulement et la courbe a une asymptote verticale, plus facile à repérer que sur l’échelle linéaire. Nous effectuons une régression polynomiale à l’ordre  $N = 10$ . Cet ordre est relativement petit (par rapport au nombre de points) afin d’éviter les oscillations, mais permet de bien décrire la variation du débit dans la gamme parcourue. Nous n’imposons pas de tangente horizontale ni de valeur du débit nulle à la limite de l’écoulement, ce qui reviendrait à choisir un rayon maximal. L’ordonnée correspondant à l’abscisse de la première tangente horizontale n’est pas nulle, mais seules les dérivées d’ordres  $1+1/n$  et  $2+1/n$  sont utiles. Pour comparaison, nous traitons par la suite l’effet d’une régression par un polynôme d’ordre 20 sur l’inversion.



(a) Echelle linéaire

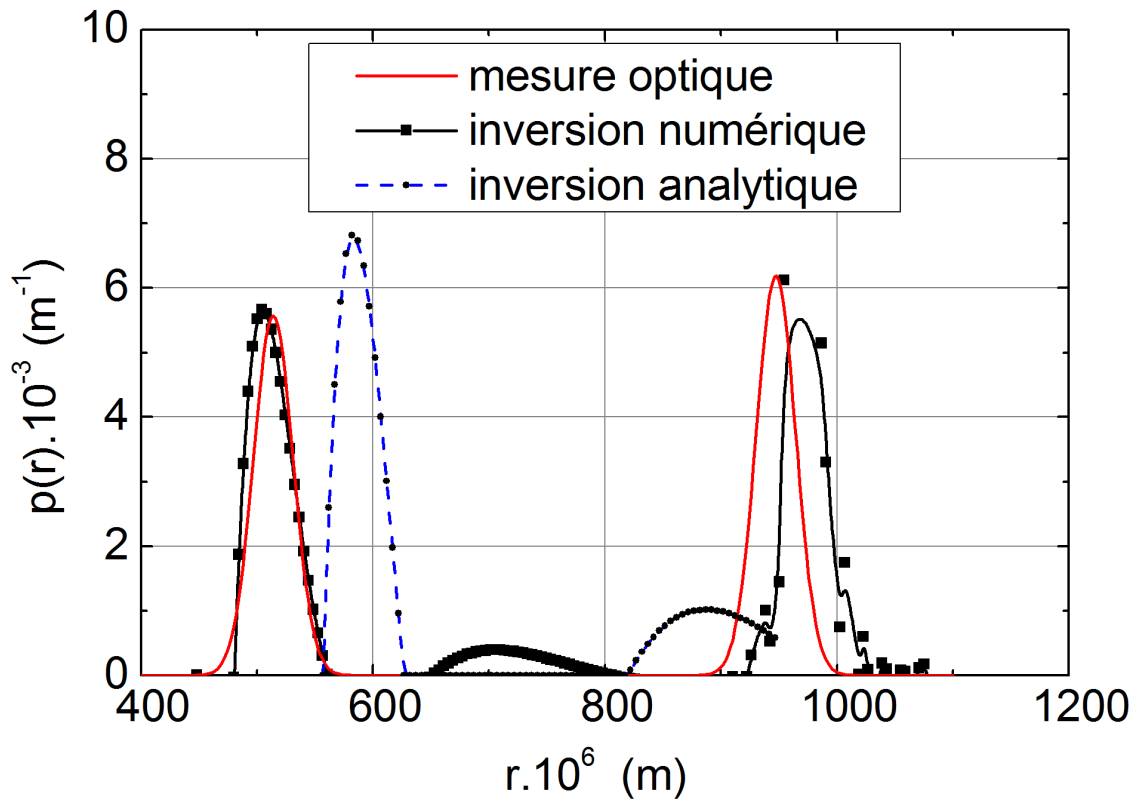


(b) Echelle log-linéaire

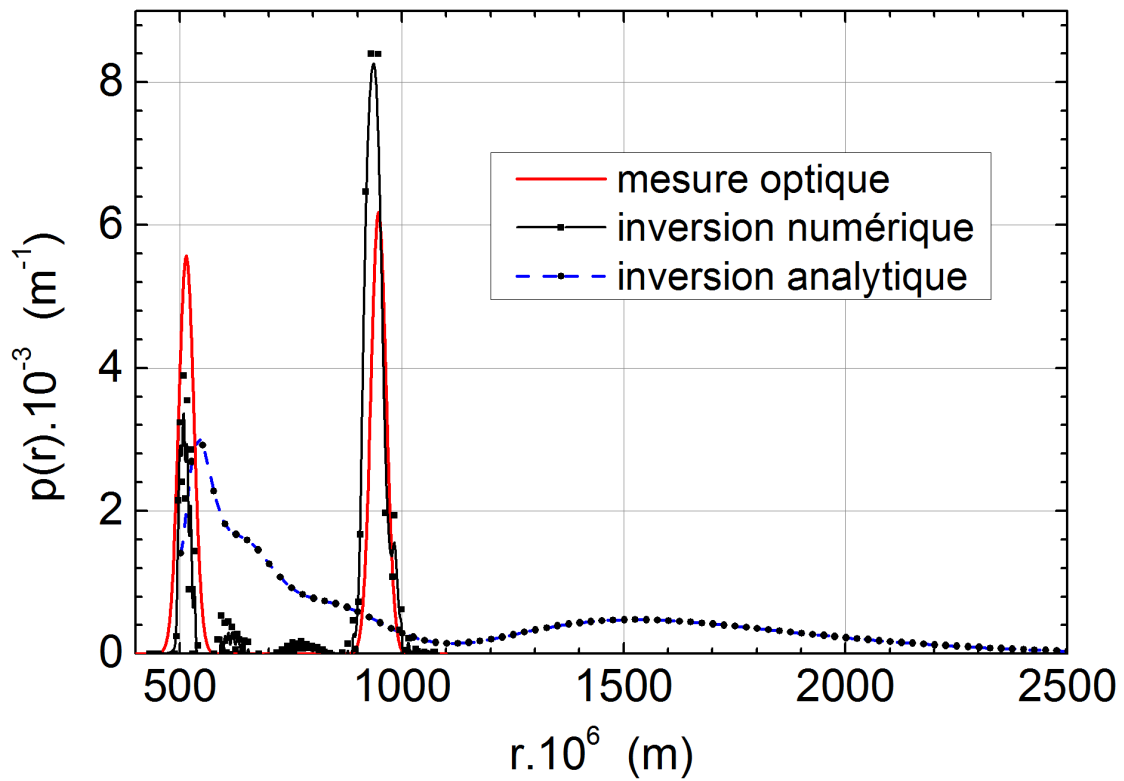
FIGURE 2.34 – Courbe directe d'injection d'une émulsion dans une distribution bidisperse  
 + : points expérimentaux ; — : régression polynomiale ( $N = 10$ )

La figure 2.35 confronte les résultats des inversions analytique et numérique. Le polynome d'interpolation pour le calcul des dérivées fractionnaires est obtenu par la formule de Grünwald-Leitnikov (eq. 2.6) dans le cas de l'inversion analytique. Le même polynome est utilisé pour filtrer les données expérimentales et construire le vecteur solution  $\{Q_V(\nabla P_i)\}$  lors de l'inversion numérique. La matrice noyau est alors construite pour des rayons  $r_i$  variant linéairement de  $r_{min} = 2.\tau_0/\nabla P_{max}$  à  $r_{max} = 2.\tau_0/\nabla P_{min}$  et  $\nabla P_i = 2.\tau_0/r_i$ .

Les paramètres rhéologiques de l'émulsion dont l'injection est présentée ci-contre sont :  $\tau_0 = 30,3$  Pa,  $k = 20$  Pa.s<sup>n</sup> et  $n = 0,420$ . Ils sont obtenus par la mesure directe du kernel. Comme il est possible d'approximer ce rhéogramme au premier ordre par un modèle de Bingham, nous avons également souhaité étudier cet aspect. Nous devons cependant discriminer l'effet de la méthode d'inversion avant de nous intéresser à celui de la rhéologie.



(a) Régression à l'ordre 10



(b) Régression à l'ordre 20

FIGURE 2.35 – Influence de la méthode d'inversion et de l'ordre du polynôme de régression des données sur la distribution inversée, pour  $n = 0,420$

## b) Influence de la méthode d'inversion

La première constatation est qu'il est possible de retrouver la distribution originale à partir de cette méthode d'inversion (fig. 2.35). Cependant, nous constatons que l'inversion numérique est plus robuste que la méthode analytique. En effet, même si les deux méthodes utilisent la même interpolation, la méthode analytique est plus sensible aux bruits du fait qu'elle fait intervenir des dérivées d'ordres supérieurs qui nécessitent beaucoup plus de points. C'est pour cette raison que sur la figure 2.35, l'inversion analytique déporte les pics et les élargit : celui normalement centré sur  $950 \mu m$  est déplacé sur  $1500 \mu m$  pour  $N = 20$  et le premier pic est décalé de  $500$  à  $600 \mu m$  pour  $N = 10$ . L'inversion analytique a du mal à restituer le second pic pour  $N = 10$ , car elle nécessite un ordre supérieur.

Néanmoins, cette analyse révèle qu'il existe un optimum de l'ordre du polynome d'interpolation. Cet ordre est obtenu lorsque le critère des moindres carrés  $\epsilon_N^2 = \sum_{i=1}^M (f_N(\nabla P_i) - Q_i)^2$  n'évolue plus significativement (fig. 2.36), où  $f_N(\nabla P_i)$  est le polynome d'interpolation à l'ordre  $N$ . Tout au long de ce travail, nous utiliserons dorénavant ce critère pour déterminer l'ordre optimal d'interpolation. De même, nous n'utiliserons que la méthode numérique pour l'inversion.

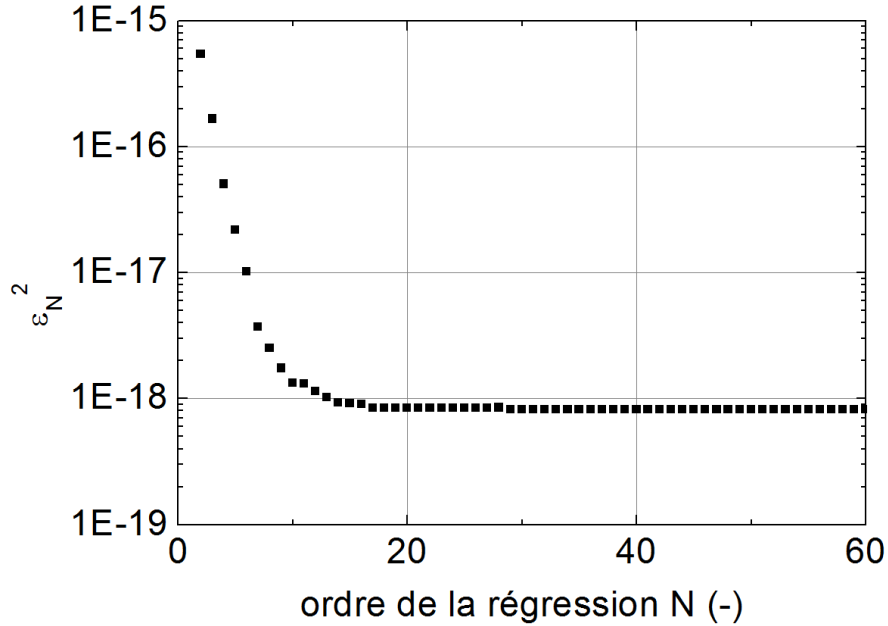


FIGURE 2.36 – Critère de minimisation  $\epsilon_N^2$  en fonction de l'ordre de la régression  $N$

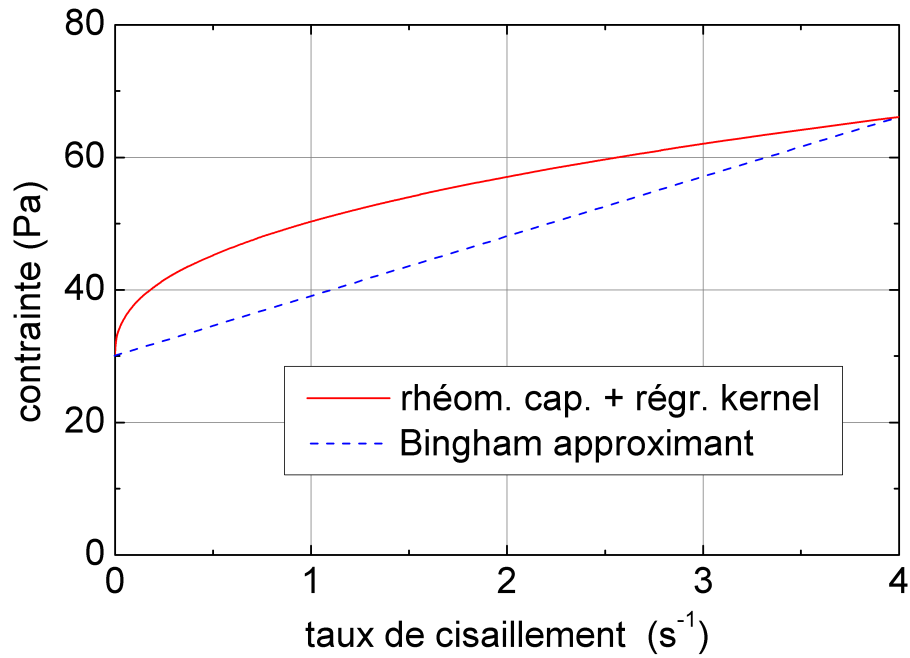


FIGURE 2.37 – Rhéogrammes de l’émulsion injectée dans la distribution bidisperse, dans la gamme des taux de cisaillement subis par le fluide

### c) Influence du modèle rhéologique et de ses paramètres

Afin de tester l’influence du choix du modèle rhéologique sur la distribution inverse, nous avons utilisé un modèle simplifié de Bingham ayant le même seuil que celui mesuré par la méthode du kernel et une viscosité plastique moyenne. L’utilisation d’un tel modèle dans la méthode inverse montre clairement qu’il n’arrive à restituer que les grands rayons de pores et non les petits (fig. 2.38). Ceci confirme que cette méthode d’inversion que nous avons choisi nécessite la connaissance parfaite du seuil et de l’évolution de la viscosité apparente du fluide, c’est-à-dire du kernel.



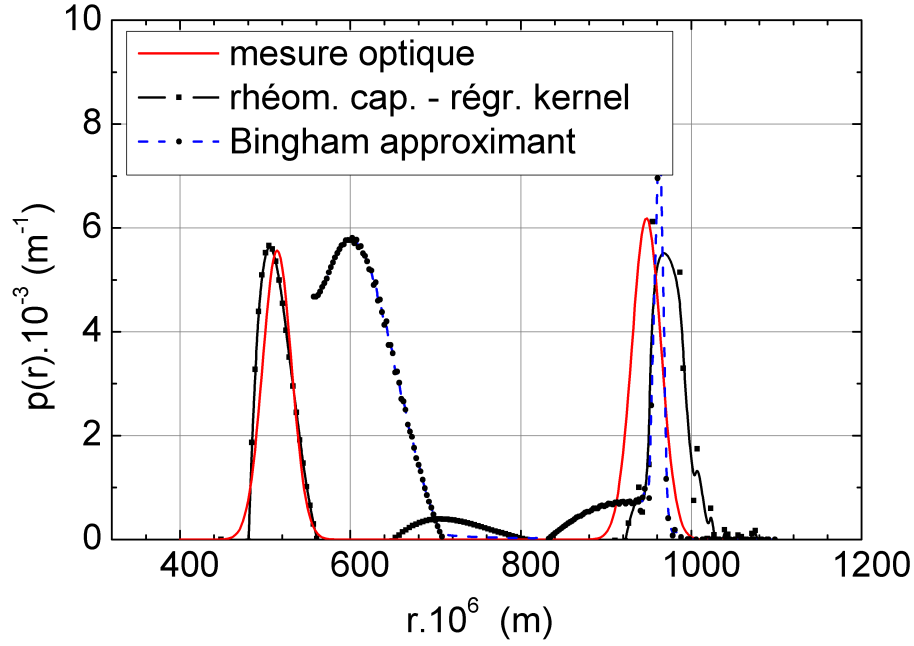


FIGURE 2.38 – Effet du traitement des données rhéologiques sur la distribution de taille de pore inversée numériquement

#### d) Incertitude de mesure, dispersion

Nous nous intéressons maintenant à la qualité des résultats obtenus avec l'inversion numérique. Les moyennes de chacun des modes mesurés sont notés  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et leurs dispersions  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ . Les valeurs sont reportées dans le tableau 2.5, l'erreur relative est celle de la moyenne par rapport à la valeur mesurée optiquement à  $2\mu m$  près.

Devant une distribution discrète, l'estimation par noyau (décrit dans l'annexe A) nécessite la connaissance de l'erreur de mesure pour déterminer l'écart type définissant le kernel de lissage. Cette erreur de mesure est due au filtrage présentant le plus grand temps de réponse. Nous utilisons des filtres passe-bas pour calculer avec une bonne précision le débit massique. Rappelons que l'interpolation polynomiale de la courbe caractéristique constitue elle aussi un filtre global. Dans ces conditions, nous pouvons estimer les répercussions de chacun des filtres sur la dispersion des

i	$\mu_i$	erreur relative	$\sigma_i$ mesuré	$\sigma_i$ calculé
1	$505 \mu m$	1,4%	$17,8 \mu m$	$10 \mu m$
2	$965 \mu m$	1,8%	$21,7 \mu m$	$40 \mu m$

TABLE 2.5 – Dispersion des rayons mesurés

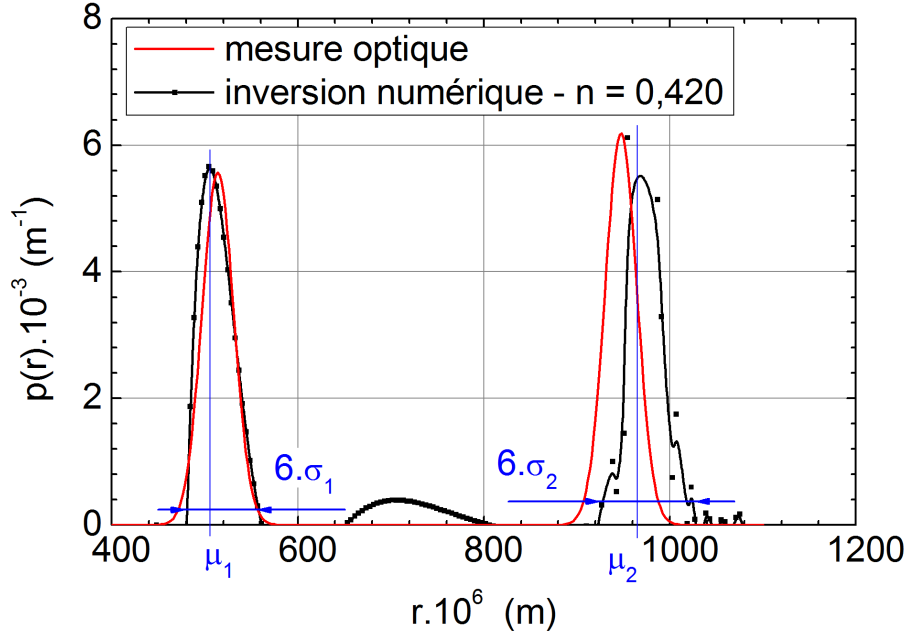


FIGURE 2.39 – Position des moyennes et dispersions inhérentes au filtrage.

rayons de la manière suivante :

- Les caractéristiques des filtres utilisés engendrent un temps de réponse  $T_{rep}$ . L'erreur sur la mesure du gradient de pression est majorée par la variation du gradient de pression  $\delta(\nabla P)$  durant  $T_{rep}$ , à l'instant considéré (dépendant de la position de la fenêtre du filtre).
- À la valeur du gradient de pression interpolée, il correspond un rayon moyen par la relation  $r = 2\tau_0/\nabla P$ . Si la variation de pression autour de sa moyenne se traduit par une variation de rayon au niveau de trois écart-types  $\sigma$  autour de sa valeur moyenne  $\mu$ , on a

$$\frac{2\tau_0}{\mu - 3\sigma} - \frac{2\tau_0}{\mu + 3\sigma} = \delta(\nabla P)$$

soit directement

$$\sigma = -\frac{2}{3} \frac{\tau_0}{\delta(\nabla P)} + \sqrt{\left(\frac{2}{3} \frac{\tau_0}{\delta(\nabla P)}\right)^2 + \left(\frac{\mu}{3}\right)^2}$$

Si le filtrage temporel de  $\nabla P(t)$  et de  $m(t)$  est négligeable (ordre 2,  $2.m.T_{ech} = 45s$ ,  $\sigma = 1$  à  $2 \mu m$ ), l'interpolation de la courbe directe ne l'est pas. Pour une interpolation d'ordre 10 sur la gamme de gradient de pression balayée, le temps de réponse (en gradient de pression) à un échelon unitaire est de  $\delta(\nabla P) = 16.10^3$  Pa/m. La dispersion sur les rayons correspondante calculée est

pour chaque moyenne  $\sigma_1 = 10 \mu m$  et  $\sigma_2 = 40 \mu m$ . Nous avons donc représenté la mesure optique continue estimée à partir d'un écart type  $\sigma_{KDE} = 20 \mu m$ .

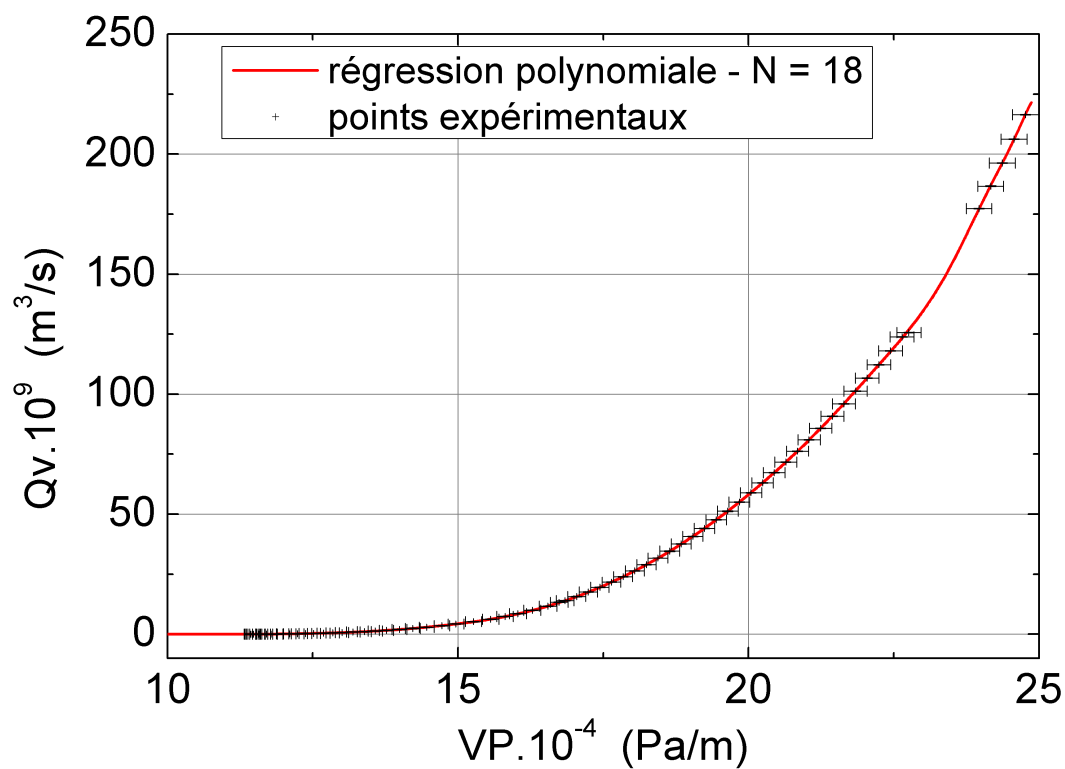
### 2.5.3 Distribution monomodale polydisperse

#### a) Distribution déterminée expérimentalement

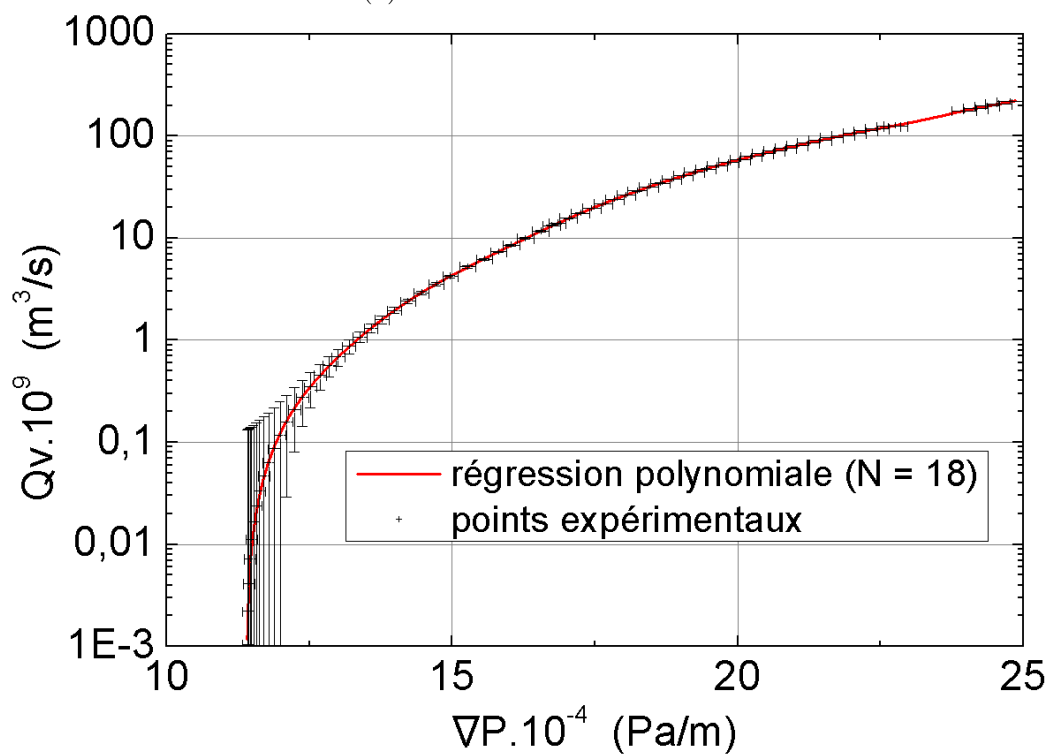
La courbe d'injection directe présentée fig. 2.40 est interpolée par un polynôme d'ordre 18 afin de construire le vecteur solution de la résolution numérique. Le temps de réponse introduit par ce polynôme correspond à  $\delta(\nabla P) = 12,5.10^3 \text{ Pa/m}$ . Si nous estimons, comme précédemment, la dispersion des rayons à partir du temps de réponse, on a  $\sigma_{KDE} = 10 \mu m$ . Le rayon moyen utilisé est le moment d'ordre 1 de la distribution ( $m_1 = 743 \mu m$ ).

Les paramètres rhéologiques issus de la mesure directe du kernel sont  $\tau_0 = 53,0 \text{ Pa}$ ,  $k = 6,66 \text{ Pa/s}^n$  et  $n = 0,533$  (fig. 2.41). Ceux-ci sont utilisés pour inverser la courbe caractéristique. La distribution obtenue (fig. 2.42) reproduit très fidèlement non seulement la position des pics principaux, mais aussi ceux des modes secondaires.

Notons à cette occasion qu'en effectuant une régression à l'ordre 10 de la courbe directe d'injection, nous obtenons une dispersion calculée  $\sigma_{KDE} = 20 \mu m$  (fig. 2.43). Nous retrouvons dans ces conditions la dispersion observée expérimentalement à la différence près que le filtrage passe-bas nous a effacé tous les modes secondaires. Ceci confirme l'analyse discutée plus haut sur l'effet de l'ordre d'interpolation.



(a) Echelle linéaire-linéaire



(b) Echelle log-linéaire

FIGURE 2.40 – Courbe d'injection directe d'émulsion dans une distribution monomodale polydispersée

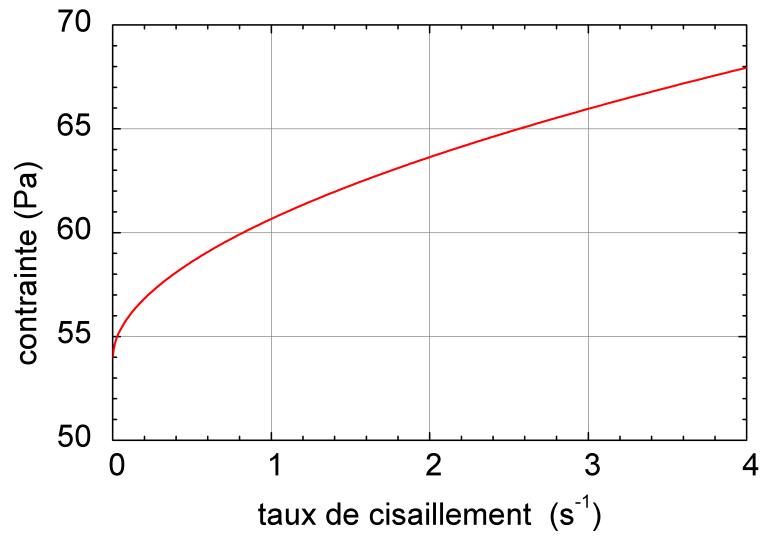


FIGURE 2.41 – Rhéogramme de l'émulsion injectée dans la distribution monomodale polydisperse

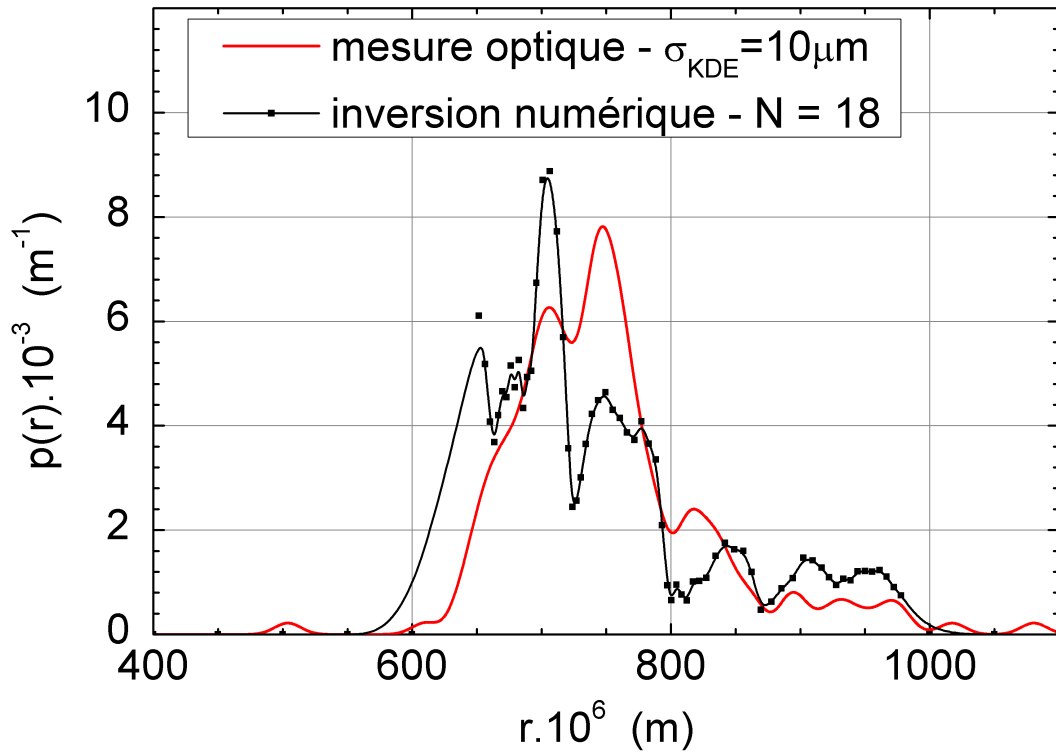


FIGURE 2.42 – Distribution monomodale polydisperse inversée numériquement. N = 18

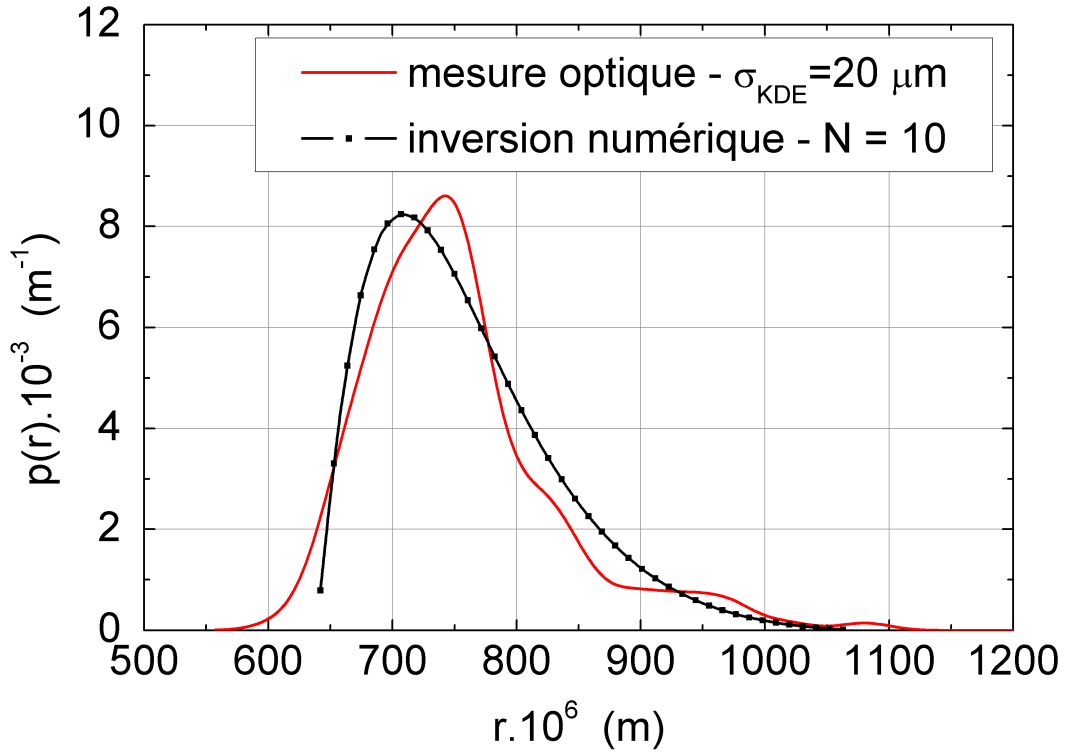


FIGURE 2.43 – Distribution monomodale polydisperse inversée numériquement. Le paramètre de lissage de la distribution optique vaut  $\sigma_{KDE} = 20 \mu m$ .

#### b) Incertitude sur les moments

Nous estimons l'erreur relative commise sur chacun des premiers moments. Les résultats montrent que l'erreur commise est inférieure à 10% jusqu'à l'ordre 15 pour la distribution inversée avec  $N = 18$  et l'ordre 9 pour  $N = 10$  (fig. 2.44). Les premiers moments déterminés avec précision peuvent être utilisés dans les phénomènes physiques qui en dépendent.

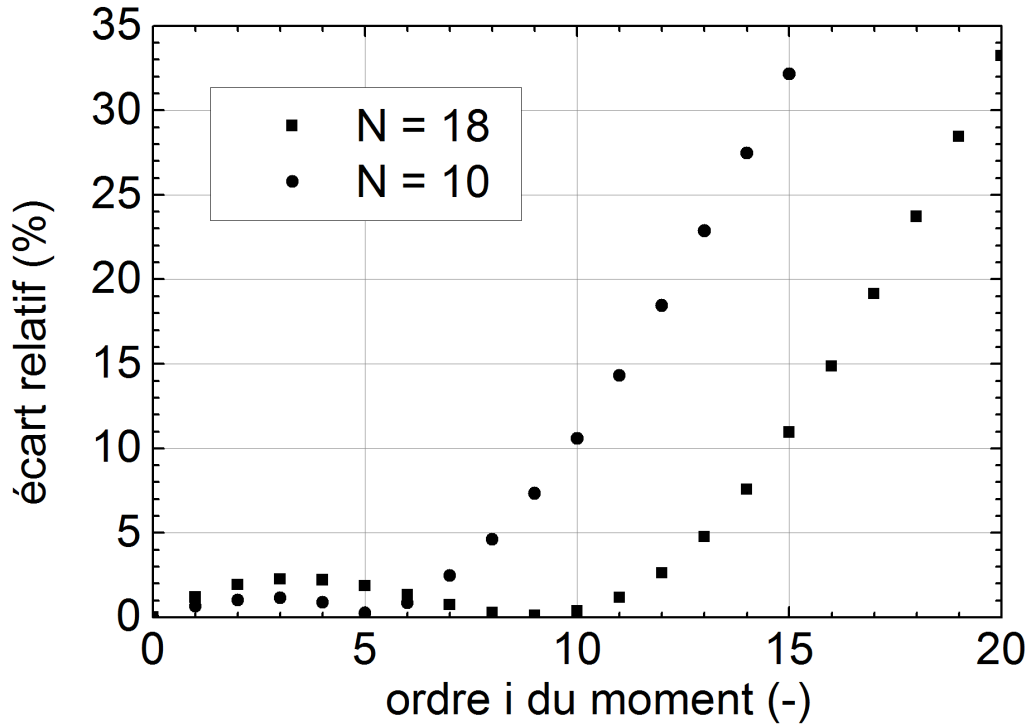


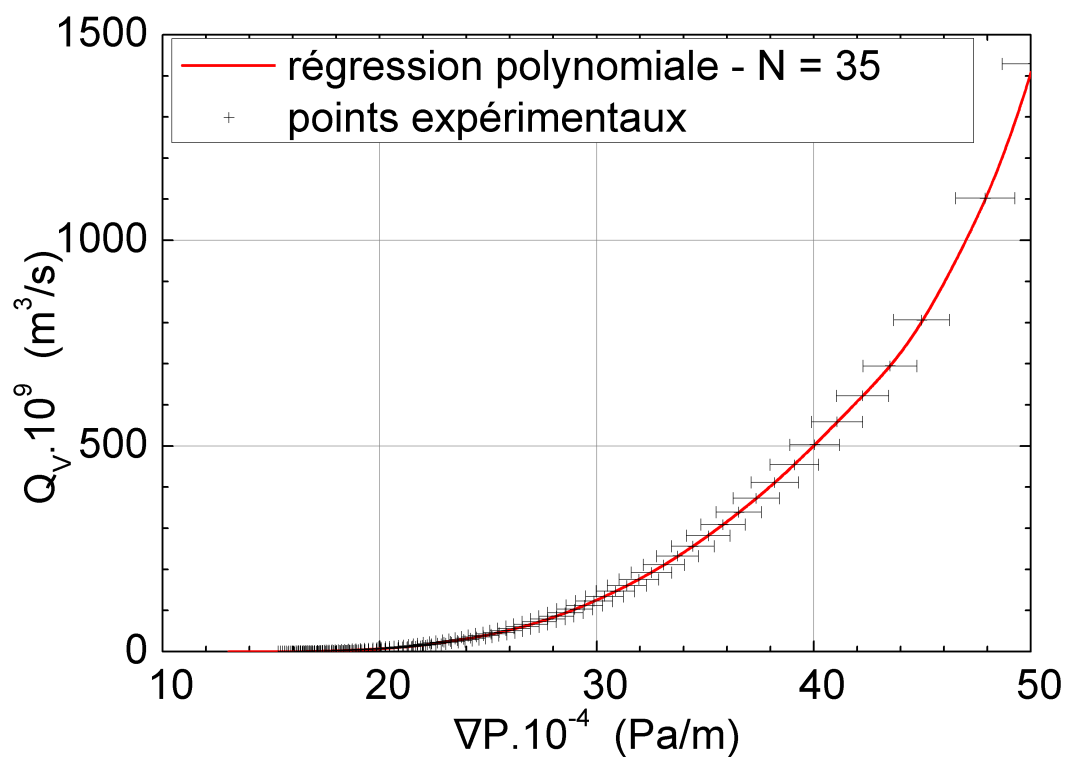
FIGURE 2.44 – Ecart relatif des premiers moments entiers des distributions monomodales inversées

#### 2.5.4 Distribution bimodale polydisperse

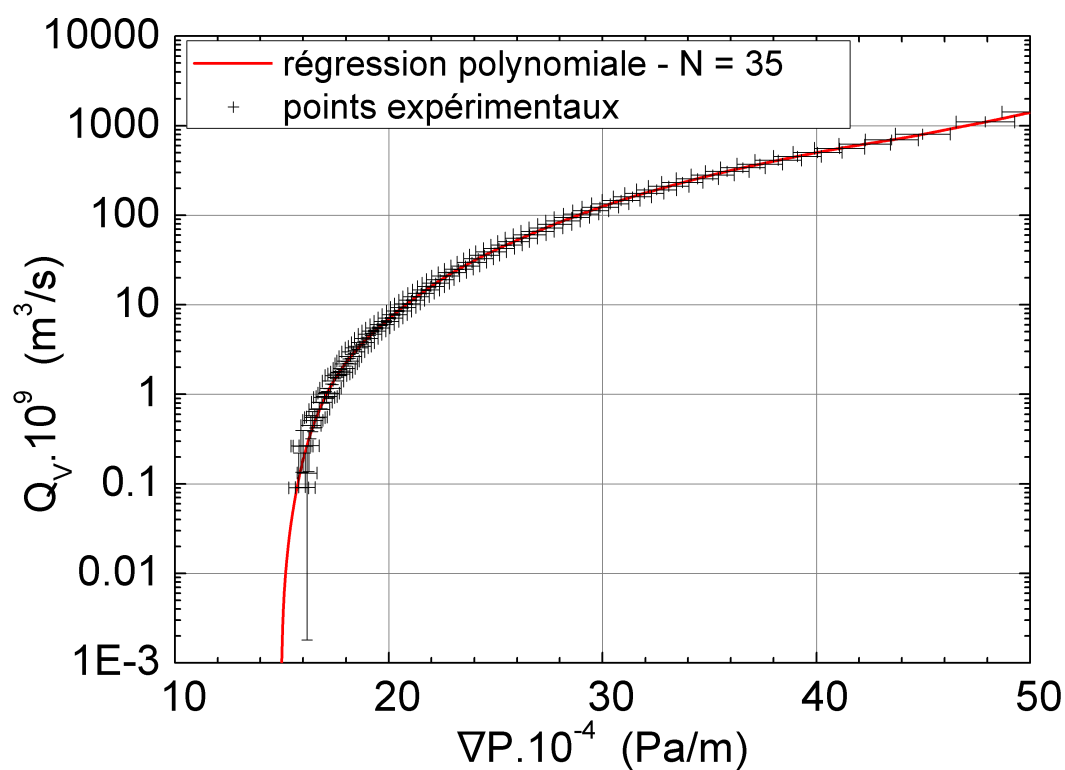
La courbe directe d'injection d'émulsion dans la distribution bimodale polydisperse est présentée fig. 2.45. Le premier minimum local des résidus en fonction de l'ordre d'interpolation est atteint pour  $N = 35$  (valeur optimale). Les paramètres rhéologiques sont une fois de plus mesurés par mesure directe du kernel. Nous obtenons  $\tau_0 = 65,7$ ,  $k = 7 \text{ Pa.s}^n$  et  $n = 0,354$ .

La distribution inversée numériquement avec le modèle rhéologique d'Herschel-Bulkley centre correctement l'ensemble de la distribution (l'erreur sur le moment d'ordre 1 est de 0,84%) et restitue la présence des deux modes principaux. Le temps de réponse de l'interpolation de la courbe caractéristique est  $\delta(\nabla P) = 13,8 \cdot 10^4 \text{ Pa/m}$ , soit une erreur propagée sur les rayons de  $\sigma_{KDE} = 40 \mu\text{m}$ . Le bruit numérique que l'on observe sur la distribution inversée provient du fait que l'ordre nécessaire pour décrire l'évolution du débit en fonction du gradient de pression sur toute la gamme d'injection est trop élevé. Ceci suggère l'utilisation future d'autres fonctions d'interpolation, plus adaptées aux mesures expérimentales.

Cette fois-ci, nous restituons les moments entiers jusqu'à l'ordre 8, avec une erreur inférieure à



(a) Echelle linéaire-linéaire



(b) Echelle log-linéaire

FIGURE 2.45 – Courbe d'injection directe d'émulsion dans une distribution bimodale polydisperse



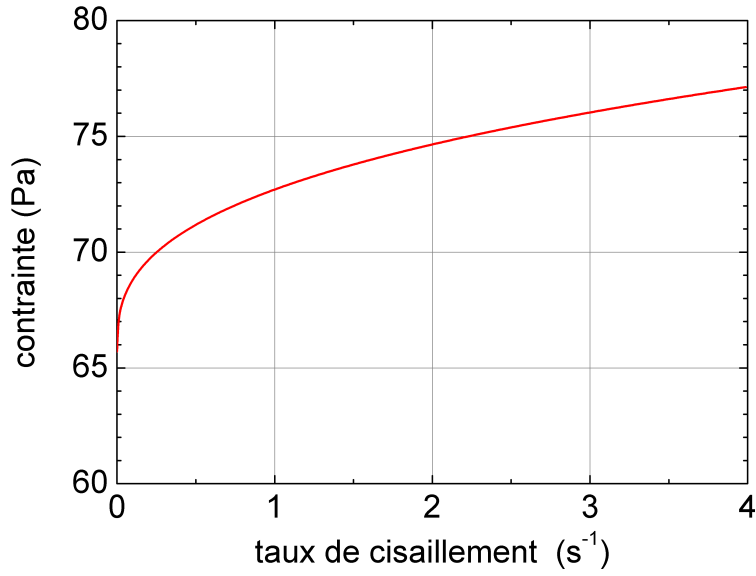


FIGURE 2.46 – Rhéogramme de l'émulsion injectée dans la distribution bimodale polydisperse

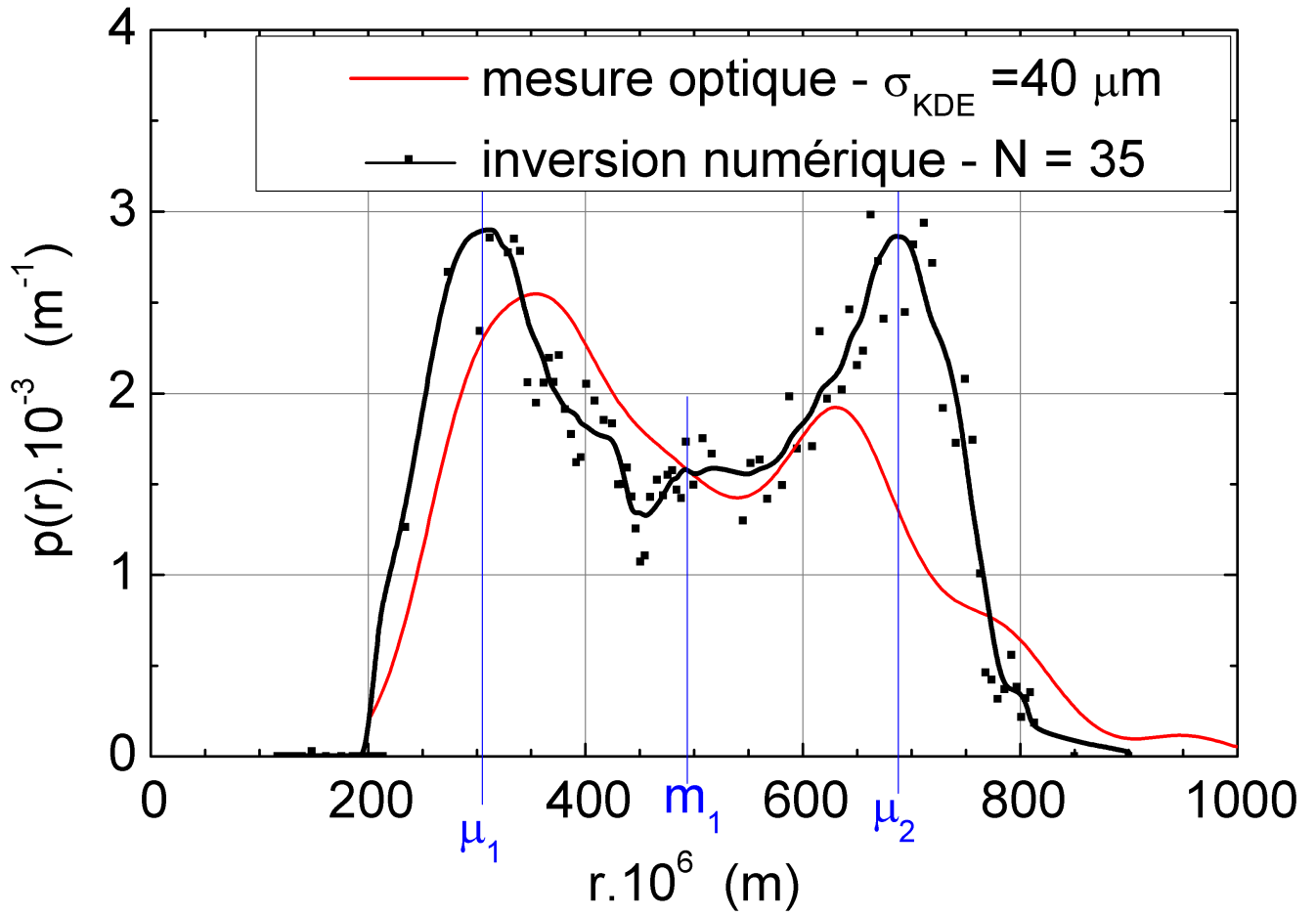


FIGURE 2.47 – Distribution bimodale polydisperse inversée numériquement, pour  $N = 35$ . Le paramètre de lissage de la distribution optique vaut  $\sigma_{KDE} = 40 \mu m$ .

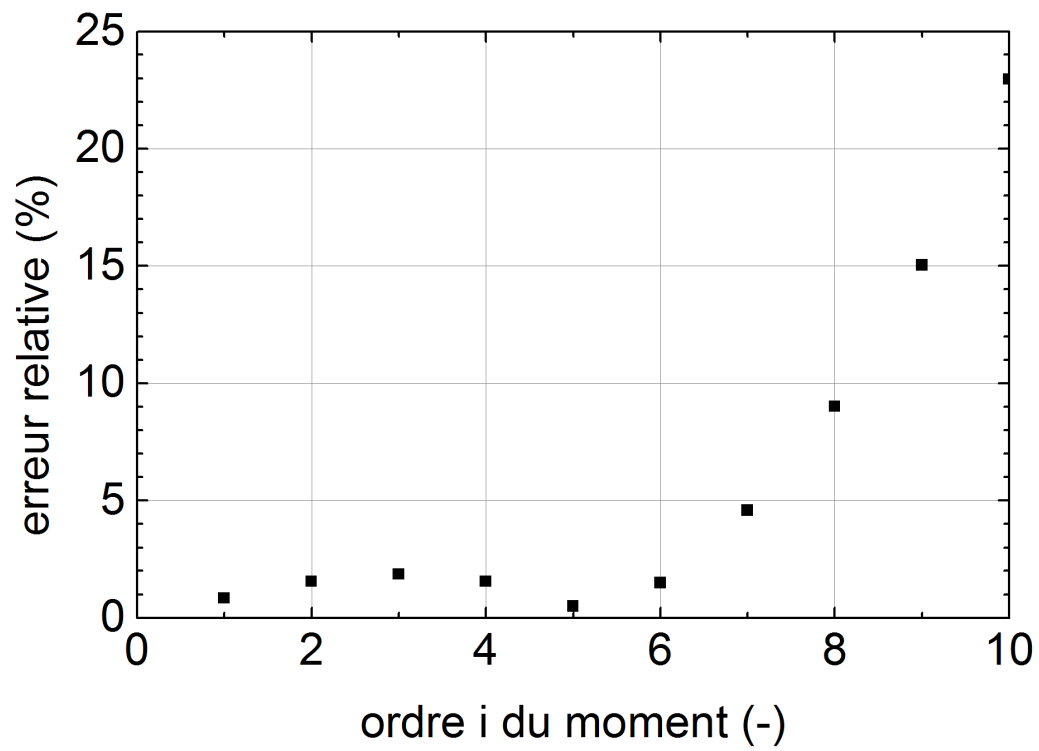


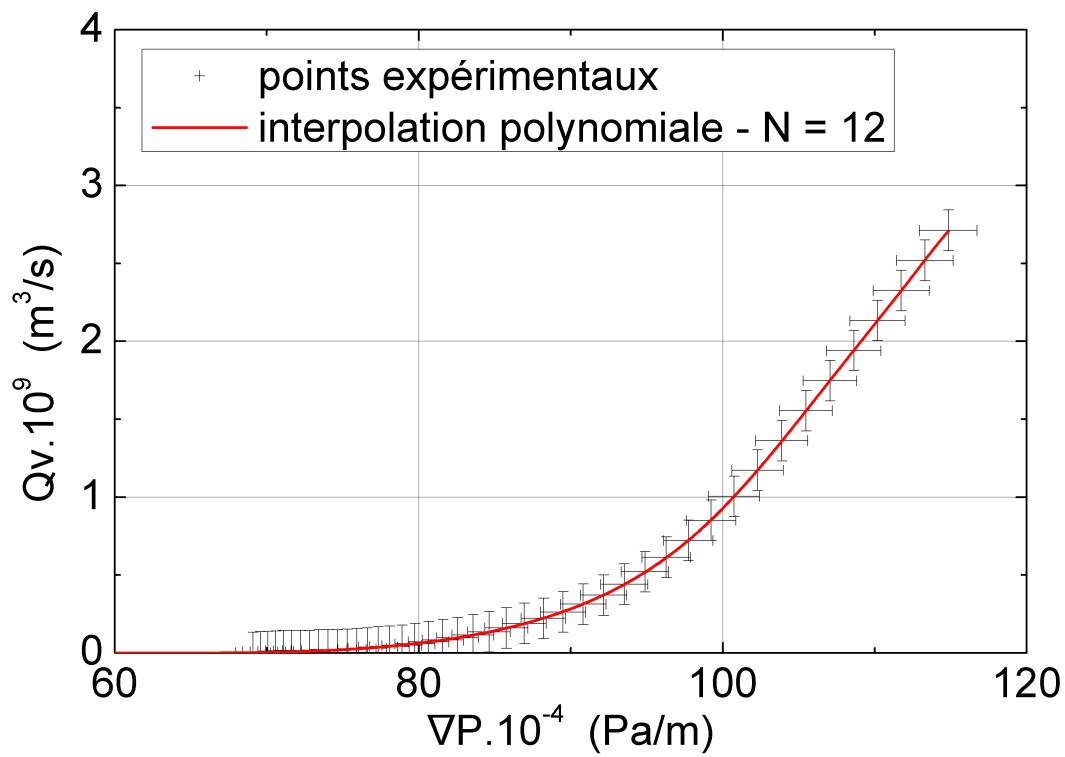
FIGURE 2.48 – Ecart relatif des premiers moments entiers de la distribution bimodale inversée avec  $n = 0,354$

10% (fig. 2.48).

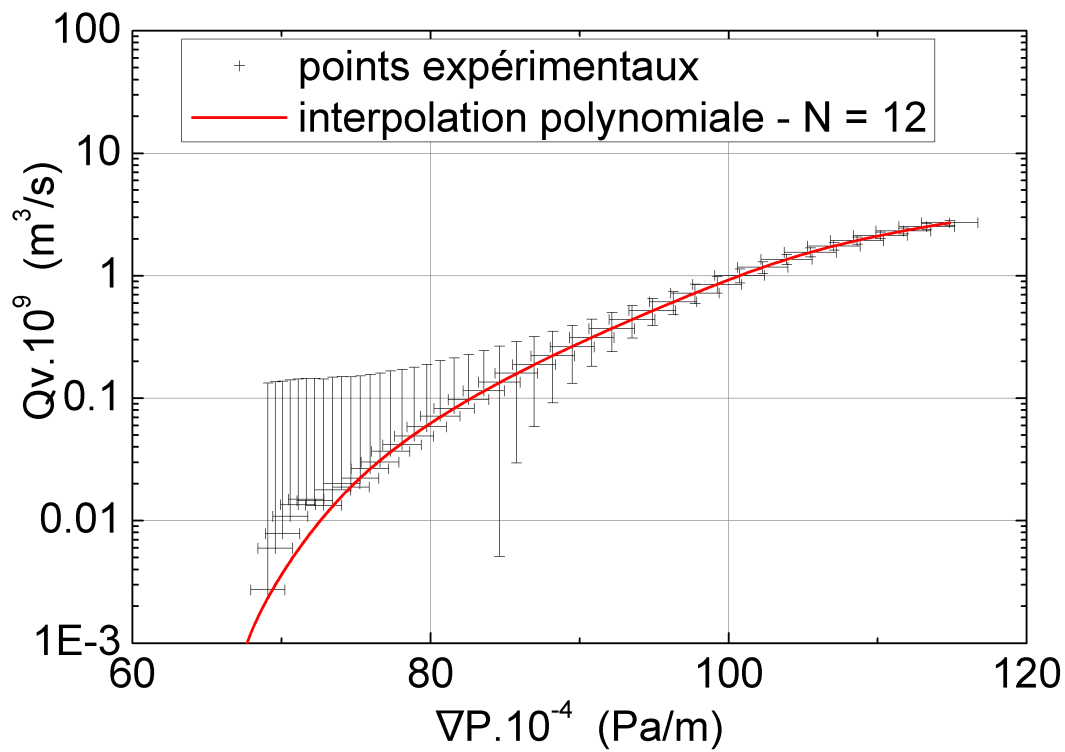
### 2.5.5 Polyéthylène fritté

La courbe directe d'injection (fig. 2.49) est interpolée avec un polynome d'ordre 12. Les paramètres rhéologiques du fluide, issus de la rhéométrie capillaire, sont  $\tau_0 = 42,5$  Pa,  $k = 2,6$  Pa.s<sup>n</sup> et  $n = 0,850$  (fig. 2.50). Il est à remarquer que les débits mesurés dans ce fritté sont très faibles. Ceci explique que l'incertitude relative semble être davantage perceptible.

La moyenne de la distribution donnée par l'intrusion de mercure est de  $87,5 \mu m$ , tandis que les distributions inversées expérimentalement présentent un seul mode centré sur  $94,7 \mu m$  (fig. 2.51). L'écart est de 7,8%, ce qui permet d'affirmer que la corrélation entre les deux résultats est convenable. Cependant, notre technique est limitée dans l'invasion des petits pores par la taille des micelles. Cela se traduit par une coupure brutale au niveau de la borne inférieure des rayons mesurés. D'autre part, le porosimètre à mercure est limité dans sa borne supérieure par la pression de remplissage du réceptacle contenant l'échantillon. Nous ne pouvons donc que conclure sur la présence du pic observé en comparant ces deux méthodes. L'écart d'amplitude des pics est dû à la normalisation et au fait qu'il n'existe aucun rayon inférieur à  $90 \mu m$  dans la distribution inversée. On peut améliorer la technique en utilisant des nano-émulsions, qui devraient nous permettre de retrouver les petits pores.



(a) Echelle linéaire



(b) Echelle log-linéaire

FIGURE 2.49 – Courbe directe d'injection d'émulsion dans le polyéthylène fritté

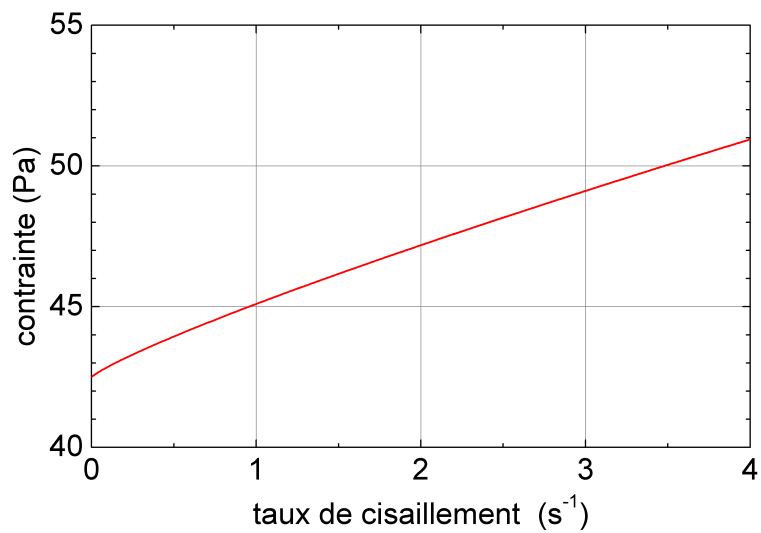


FIGURE 2.50 – Rhéogramme de l'émulsion injectée dans le polyéthylène fritté

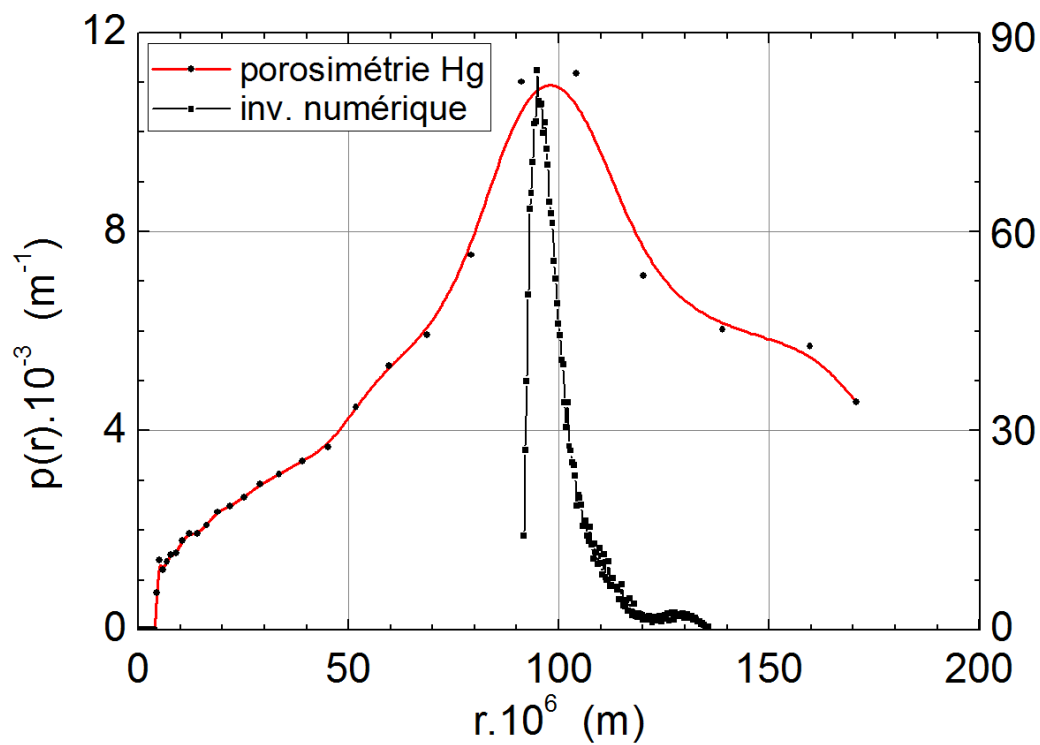


FIGURE 2.51 – Distributions de taille des pores du polyéthylène fritté, inversées numériquement (échelle de droite) et par porosimétrie à mercure (échelle de gauche)

## 2.6 Conclusion

Nous avons réalisé un montage permettant l'injection d'un fluide à seuil à travers un milieu poreux et l'acquisition du débit et du gradient de pression de manière synchronisée. À l'instar des rhéomètres à contrainte imposée, l'injection est asservie en gradient de pression. Pour assurer des mesures en continu, nous avons opté pour une évolution temporelle quasi-statique du gradient de pression.

Le fluide à seuil que nous avons choisi, parmi plusieurs fluides testés, est une émulsion dont le comportement rhéologique en cisaillement peut être modélisé par une loi de type Herschel-Bulkley. La contrainte seuil, paramètre clé de cette étude, est mesurée par mesure directe du débit élémentaire traversant un capillaire. Cette mesure rhéologique est comparée avec succès avec celle obtenue d'un rhéomètre cône-plan. L'usage du capillaire et du choix de la loi rhéologique nous a permis de déterminer les paramètres rhéologiques nécessaires à l'obtention de la distribution de taille des pores.

Afin de traiter les mesures discrètes du débit total en fonction du gradient de pression, ces courbes caractéristiques d'injection sont filtrées par un polynôme dont le degré est déterminé de façon optimale. Celui-ci contrôle la précision de la restitution de la distribution de taille des rayons. Le débit total, exprimé en fonction de la densité de probabilité, nous fournit une équation de type Volterra de première espèce. L'inversion analytique de cette équation requiert davantage de précision et par conséquent de points de mesure. Quant à l'inversion numérique que nous avons utilisé tout au long de ce travail, elle nous a fourni une bonne restitution des densités de probabilité de capillaires (par comparaison avec celles mesurées optiquement). Celles-ci sont de type bidisperse, polydisperse monomodale et bimodale. Cette technique a été appliquée à un milieu poreux fritté dont la DTP mesurée a été comparée avec succès à celle obtenue par porosimétrie au mercure, qui a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec le TREFLE à Bordeaux.

Nos résultats expérimentaux confirment donc les analyses théoriques et numériques menées dans notre équipe. Le choix du fluide à seuil détermine clairement les capacités de cette technique. L'utilisation de nano-émulsions permettrait d'étendre la gamme de mesure vers de plus petits pores. Il faut néanmoins signaler que le choix des fonctions d'interpolation de type polynomiales

sont restrictives et affectent la précision des mesures. Pour cela, nous proposons de mener une étude plus poussée pour utiliser d'autres fonctions plus adaptées.

Cette technique, qui restitue la distribution de taille des pores percolants d'un milieu poreux, s'est avérée moins coûteuse et moins toxique que ses homologues. La comparaison des DTP obtenues par cette méthode et par les techniques usuelles, sur des milieux poreux plus complexes, est effectuée actuellement par le TREFLE.

# Bibliographie

- [1] H. GIESCHE. Mercury porosimetry: a general (practical) overview. *Particle and Particle System Characterization*, 2006.
- [2] F. ROUQUEROL, L. LICIANI, P. LLEWELLYN, and J. ROUQUEROL. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, 2003. vol. P 1050.
- [3] I. BEURROIES, R. DENOYEL, P. LLEWELLYN, and J. JOUQUEROL. A comparison between melting-solidification and capillary condensation hysteresis in mesoporous material: application to interpretation of thermopometry data. *Thermochimica acta*, 2004. pp 11-18.
- [4] E.C. BINGHAM. *Fluidity and Plasticity*. Mc Graw Hill Book Co. Inc, 1922.
- [5] W.H. HERSCHEL and R. BULKLEY. Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen. *Colloid and polymer science*, 1926. pp 291-300.
- [6] R. E. ROBERTSON and H. A. STIFF. An improved rheological model for relating shear stress to shear rate in drilling fluids and cement slurries. *Trans. AIME*, 1976. pp 31-36.
- [7] N. CASSON. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. *Rheology of Disperse Systems*, 1959. pp 84-104.
- [8] A. H. P SKELLAND. *Non-newtonian flow and heat transfer*. Wiley, 1967.
- [9] G. GOVIER and K. AZIZ. *The flow of complex mixtures in pipes*. Krieger Pub. Co., 1982.
- [10] R. B. BIRD, R. C. ARMSTRONG, and O. HASSAGER. *Dynamic of polymeric liquids*. J. Wiley & Sons, 1987.
- [11] R. P. CHHABRA and J. F. RICHARDSON. *Non-newtonian flow in the process industries : fundamentals and engineering applications*. Butterworth-Heinemann, 1966.



- [12] T. SOCHI. Modeling the flow of yield-stress fluids in porous media. *Transp. Porous Media*, 2010. pp 489-503.
- [13] A. OUKHLEF. *Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2011.
- [14] T. SCHWEDOFF. La rigidité des fluides, 1900. Rapports du Congrès intern. de Physique 1, pp 478-486.
- [15] D. DUPUIS. Mesure de la viscosité - viscosimètres et rhéomètres. *Techniques de l'ingénieur*, 2008. vol. R2351.
- [16] P. C. F. MOLLER, J. MEWIS, and D. BONN. Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter*, 2006. pp 274-283.
- [17] P. C. F. MOLLER, A. FALL, and D. BONN. Origin of apparent viscosity in yield stress fluids below yielding. *Letter Journal Exploring the Frontiers of Physics A*, 2009. art no 38004, 6 pages.
- [18] H. A. BARNES. The yield stress-a review or "panta rei"-everything flows? *Journ. of Non-Newtonian Fluid Dynamics*, 1999. pp 133-178.
- [19] H. A. BARNES and K. WLATERS. The yield stress myth? *Rheologica acta*, 1985. pp 323-326.
- [20] R. P. CHHABRA. *Bubbles, Drops, and Particles in Non-Newtonian Fluids*. Taylor & FRancis, 2007. 2<sup>nde</sup> édition.
- [21] W-M. KULICKET, A. H. KULL, W. KULL, and THIELKING. H. Characterization of aqueous cmc solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer*, 1996. pp 2723-2731.
- [22] P.F. LUCKHAM and S. ROSSI. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999. pp 43-92.
- [23] N.P. CHAFE and J.R. DE BRUYN. Drag and relaxation in a bentonite clay suspension. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2005. pp 44-52.

- [24] M. BENNA, N. KBIR-ARIGUIB, A. MAGNIN, and F. BERGAYA. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. pp 442-455.
- [25] A. BESQ, A. MALFOY, C. PANTET, P. MONNET, and D. RIGHI. Physicochemical characterisation and flow of some bentonite muds. *Applied Clay Science*, 2003. 275-286.
- [26] E. TOMBACZ and M. SZEKERES. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions : the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied clay science*, 2004. pp 75-94.
- [27] S. PAUMIER. *Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites*. PhD thesis, Ecole Sup. d'Ing. de Poitiers, 2007.
- [28] B.F. GOODRICH. *Carbopol, polymers for pharmaceutical applications*, 1996. bulletin 1.
- [29] F. K. OPPONG and J. R. de Bruyn. Microrheology and jamming in a yield-stress fluids. *Rheologica acta*, 2010. pp 317-326.
- [30] S. R. DERKACH. Rheology of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009. pp 1-23.
- [31] J.G. OLDROY. The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1953. pp 123-132.
- [32] R. PAL. Yield-stress and viscoelastic properties of high internal phase ratio emulsions. *Colloid and polymer science*, 1999. pp 583-588.
- [33] H. LIU, X.M. XU, and S.D. GUO. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. *Food science and technology*, 2007. pp 946-954.
- [34] P. G. SAFFMAN and G. TAYLOR. The penetration of a fluid into a porous medium or hele-shaw cell containing a more viscous liquid. *Proc. of the Roy. Soc. of Lon.*, 1958. pp 312-329.



# Chapitre 3

## Caractérisation par analyse harmonique

Dans ce chapitre, nous nous consacrons à la détermination de tailles de pores par une analyse fréquentielle. Cette technique consiste à extraire de l'impédance hydrodynamique du milieu poreux obtenue à partir de la réponse en débit à une sollicitation harmonique en pression, ou l'admittance à partir de la réponse en pression à une sollicitation harmonique en débit. La distribution recherchée est déduite par une méthode inverse analogue à celle présentée précédemment.

Le comportement d'un capillaire est étudié, avant de le généraliser à un ensemble mis en parallèle. La linéarité du problème étudié est due au fait que le fluide utilisé est newtonien et que ce problème de diffusion de quantité de mouvement est aussi linéaire. Cette linéarité permet de considérer que cette admittance n'est rien d'autre que la fonction de transfert du filtre hydrodynamique constitué par le milieu poreux.

Le banc expérimental étant un ensemble complexe, où chaque élément introduit sa fonction de transfert, celui-ci est caractérisé au préalable dans sa globalité. Une fois les fonctions de transfert du montage connues, les admittance complexes des milieux poreux (présentés dans la partie précédente) sont déterminées.

## 3.1 Approche théorique et analyse

### 3.1.1 Ecoulement oscillant dans un capillaire

#### a) Admittance théorique d'un capillaire

L'étude de la diffusion de la quantité de mouvement dans un tube de section circulaire, au travers du développement de la couche limite, a été réalisée par Womersley [1]. En effet, lorsqu'un gradient de pression oscillant  $\nabla P(t) = \nabla P_0 \cdot e^{j\omega t}$  est imposé (nous notons  $\nabla P = \Delta P/L$  la norme du gradient de pression dans la direction de l'écoulement) entre l'entrée et la sortie du tube (cf. fig. 3.1), la réponse en terme de profil de vitesse observée et de débit ont été calculées par [1]. En supposant que l'écoulement s'effectue par droites parallèles et que le fluide est newtonien, la diffusion de quantité de mouvement s'effectue du centre vers la paroi. La réponse en vitesse de ce problème linéaire peut alors s'écrire sous la forme  $U(r, t) = \tilde{u}(r) \cdot e^{j\omega t}$ , où  $\tilde{u}(r)$  est l'amplitude locale du champ de vitesse dans une section transversale. L'équation de cette amplitude est alors donnée par :

$$j\frac{\omega}{\nu}\tilde{u} = -\frac{\nabla P_0}{\mu} + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial r^2}\right) \quad (3.1)$$

Tenant compte des conditions aux limites d'adhérence et d'extremum dans l'axe ( $\tilde{u}(r) = 0$  en  $r = R$  et  $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial r} = 0$  en  $r = 0$ ), la solution est donnée par [1]:

$$\tilde{u}(r) = \frac{\nabla P_0}{j\omega\rho} \left[ 1 - \frac{J_0\left(j^{3/2}\frac{r}{\sqrt{\nu/\omega}}\right)}{J_0\left(j^{3/2}\frac{R}{\sqrt{\nu/\omega}}\right)} \right] \quad (3.2)$$

Cette expression fait apparaître que le module dépend uniquement du rapport entre le rayon et la profondeur de pénétration hydrodynamique (couche limite)  $\delta = \sqrt{\nu/\omega}$ , où  $J_0$  est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro. Ce rapport, nommé nombre de Womersley est donné par :

$$\alpha = \frac{R}{\sqrt{\nu/\omega}} \quad (3.3)$$

Il caractérise la fréquence de coupure en deçà de laquelle l'écoulement se comporte comme aux

très basses fréquences. En effet, la figure 3.2 représente le profil des vitesses normalisé par la vitesse en  $r = 0$ . Pour  $\alpha = 1$ , le profil est pratiquement confondu avec celui de Poiseuille, correspondant à  $\alpha = 0$ . Au delà, la zone centrale s'aplatit, jusqu'à revenir en arrière.

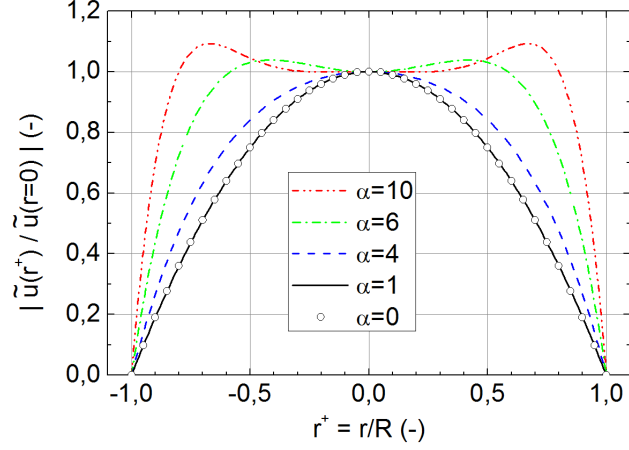
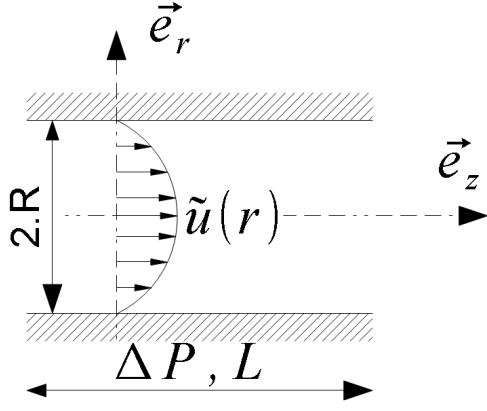


FIGURE 3.1 – Représentation géométrique de l'écoulement et du système de coordonnées cylindriques

FIGURE 3.2 – Profil des vitesses dans une section, normalisé par la vitesse au centre

Le profil des vitesses, intégré sur la section droite de passage, donne le débit élémentaire complexe traversant le capillaire, où  $r$  remplace à partir de maintenant  $R$  le rayon extérieur afin de simplifier les écritures, et le nombre de Womersley devient  $\alpha = r/\sqrt{\nu/\omega}$  :

$$\tilde{q}_v(\alpha) = \tilde{q}_v(\omega, r) = \frac{\nabla P_0 \cdot \pi r^4}{8\mu} \frac{8}{j\alpha^2} \left[ 1 - \frac{2J_1(\alpha j^{3/2})}{\alpha j^{3/2} J_0(\alpha j^{3/2})} \right] \quad (3.4)$$

On note  $g(\alpha)$  ou  $g(\omega, r)$  l'admittance normalisée d'un capillaire, c'est-à-dire le rapport du débit au gradient de pression, normalisée par le débit aux très basses fréquences ( $q_v(\omega \rightarrow 0, r)$ ) :

$$g(\alpha) = g(\omega, r) = \frac{8}{j\alpha^2} \left[ 1 - \frac{2J_1(\alpha j^{3/2})}{\alpha j^{3/2} J_0(\alpha j^{3/2})} \right] \quad (3.5)$$

Le module et la phase de cette admittance sont représentés sur la figure 3.3. La fréquence de coupure correspond à  $\alpha = 1$ , comme le montre les profils de vitesse. Lorsque l'épaisseur de couche limite est supérieure au rayon, la quantité de mouvement a le temps de diffuser, et le comportement est le même qu'en état stationnaire : l'admittance normalisée prend la valeur 1, et la phase est (presque) nulle. À des fréquences plus élevées, la couche limite devient plus petite que le rayon du

capillaire et s'accompagne d'une atténuation du module et d'un déphasage. Suffisamment loin de cette fréquence de coupure, l'atténuation varie en  $\alpha^{-2}$  et le déphasage tend vers  $-\pi/2$ .

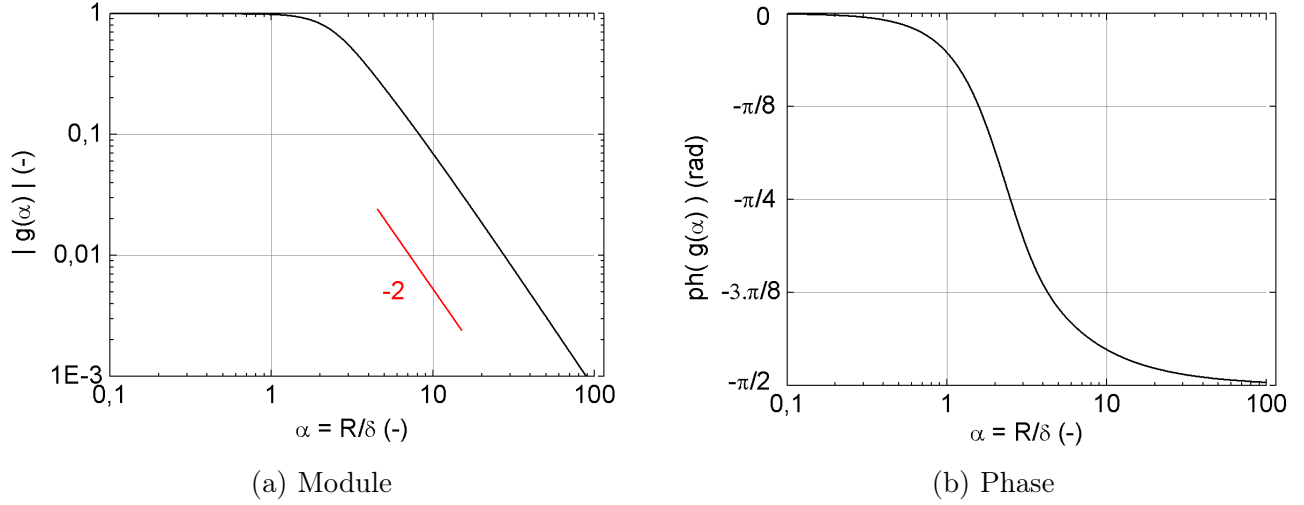


FIGURE 3.3 – Fonction de transfert de l'admittance élémentaire d'un capillaire

Pour déterminer le rayon d'un pore, il suffit donc de mesurer son admittance et de relever la fréquence pour laquelle l'atténuation est observée. On a alors  $r = \sqrt{\nu/\omega}$ . Plus l'on souhaite scanner des petits pores, plus il faut réduire la profondeur de pénétration, c'est-à-dire augmenter la fréquence ou réduire la viscosité.

## b) Longueur d'entrée

Dans le cas expérimental, il existe toujours une longueur d'établissement  $L_e$ , qui signifie que le profil de vitesse dans cette zone n'est pas le même que celui calculé précédemment. Pour que ces effets d'entrée soient négligeables, la longueur d'un capillaire doit être très grande devant cette longueur d'entrée. Dans le cas simple d'un écoulement stationnaire, on a  $L_e/D = 0,06.Re$  [2], où  $D$  est le diamètre du pore, et  $Re$  le nombre de Reynolds.

Atabek et al. [3] ont calculé le champ de vitesses pour un profil d'entrée plat, d'amplitude développée en somme trigonométrique finie :  $\tilde{u}(z = 0, r, t) = \sum_{k=0}^N \tilde{u}_k e^{j.k\omega t}$ , où  $\tilde{u}_k$  est l'amplitude complexe de chaque mode. Ils ont utilisé les hypothèses suivantes :

- L'écoulement s'effectue par doites parallèles, seule la composante axiale de la vitesse n'est pas nulle.

- à faible nombre de Reynolds, le système est linéaire : la réponse hydrodynamique du capillaire à ce profil de vitesse est la somme des réponses de chaque mode pris individuellement.
- Le terme inertiel  $u_z \cdot \frac{\partial u_z}{\partial z}$  de l'équation de Navier-Stokes est linéarisé en le substituant par  $u_z(z=0) \cdot \frac{\partial u_z}{\partial z}$ . Ils le justifient en remarquant que l'erreur est comprise entre 0 et  $u_z(z) - u_z(z=0)$ .

Ils définissent la longueur d'entrée comme la distance depuis l'entrée pour laquelle la vitesse sur l'axe ne varie que de 1% par rapport à celle du profil totalement développé. Ils obtiennent :

$$L = \frac{r \cdot Re}{\alpha^2} \Delta(t) \quad (3.6)$$

où  $Re$  est le nombre de Reynolds défini par  $|\tilde{u}_0|r/\nu$ , et  $\Delta(t)$  la variation relative d'amplitude (comprise entre 0 et 1) en fonction de la phase. En simplifiant la relation 3.6, nous avons, pour la phase qui fournit la plus grande longueur d'entrée :

$$L_e = 2 \cdot |\tilde{u}_0|/\omega \quad (3.7)$$

La longueur d'entrée varie donc en  $1/\omega$ , ce qui permettra de donner une épaisseur minimale aux milieux poreux à partir de la plus grande taille de pores. En effet, cette dernière est atteinte aux plus basses fréquences, et donc toute fréquence supérieure verra  $L_e$  diminuer.

### c) Temps d'accommodation

Pour parcourir en fréquence l'admittance de milieux poreux, nous appliquons expérimentalement une consigne sinusoïdale à partir de  $t = 0$ , et suffisamment longtemps pour atteindre le régime accommodé. Il existe donc un temps d'accommodation  $T_a$  au bout duquel le régime accommodé converge vers le régime calculé. La figure 3.4 montre le changement de régime sur la différence de pression (dont l'image en tension enregistrée est  $\delta U_{\Delta P}(t)$ ) pour la distribution monomodale, à 10 Hz.

Dans sa thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Ben Richou [4] a étudié la diffusion de quantité de mouvement entre deux plans parallèles. Le plan supérieur en  $y = d$  est fixe, et le plan inférieur est animé d'un mouvement oscillant  $u(t) = u_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot H(t)$ , où  $H(t)$  est la fonction de Heaviside. La composante



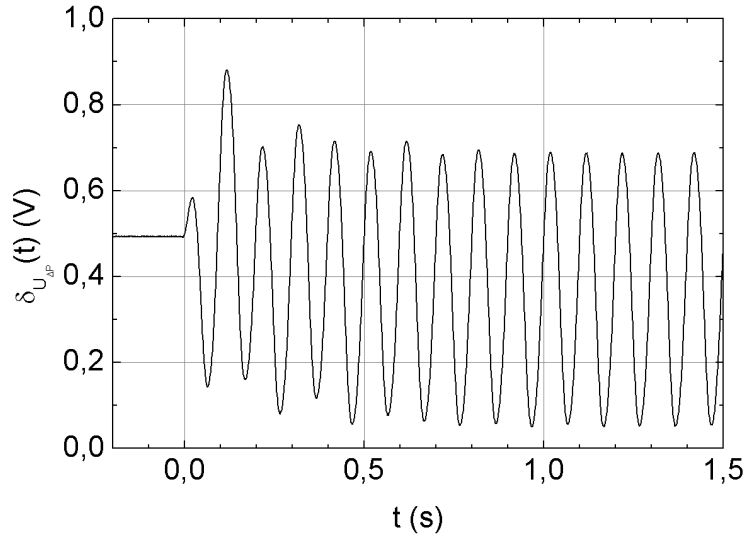


FIGURE 3.4 – Accommodation de la différence de pression pour la distribution monomodale, à 10 Hz

transitoire de la contrainte à la paroi supérieure vaut :

$$\tau_{\infty}^{+} - \tau_{\infty}^{+}(t^{+}) = \frac{\alpha^5}{2\sqrt{k_1^2 + k_2^2}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{1 + \left(\frac{\alpha}{n\pi}\right)^4} e^{-(n\pi)^2 t^{+}}$$

avec

$$\begin{cases} k_1 = \sin(\alpha\sqrt{2})\cosh(\alpha\sqrt{2}) \\ k_2 = \cos(\alpha\sqrt{2})\sinh(\alpha\sqrt{2}) \end{cases}$$

où  $\tau_{\infty}^{+}$  est la contrainte du régime accomodé,  $\tau^{+}(t^{+})$  la contrainte durant l'accommodation, et l'exposant "+" désigne des variables normalisées. On a  $t^{+} = \frac{t}{d^2/\nu}$  et  $\tau^{+} = \frac{\tau}{\mu \cdot u_0/d}$ . Cette solution a été reproduite sur la figure 3.5 en l'adaptant au nombre de Womersley.

Ce problème ne diffère du notre que de par la géométrie : le mouvement du plan inférieur est celui du fluide sur l'axe et le plan supérieur simule la paroi du cylindre. La longueur caractéristique est dans notre cas le rayon ( $r = d$ ). Si l'on considère que le régime est accomodé lorsque la composante transitoire ne vaut plus que 1/100 de sa valeur au premier dépassement, on observe que quelle que soit la valeur du nombre de Womersley, le temps réduit d'accommodation vaut  $T_a^{+} \approx 0,5$ . Dans le cas d'une distribution de rayons, le plus grand pore conditionne le plus grand temps d'accommodation, et donc l'ensemble de la mesure.

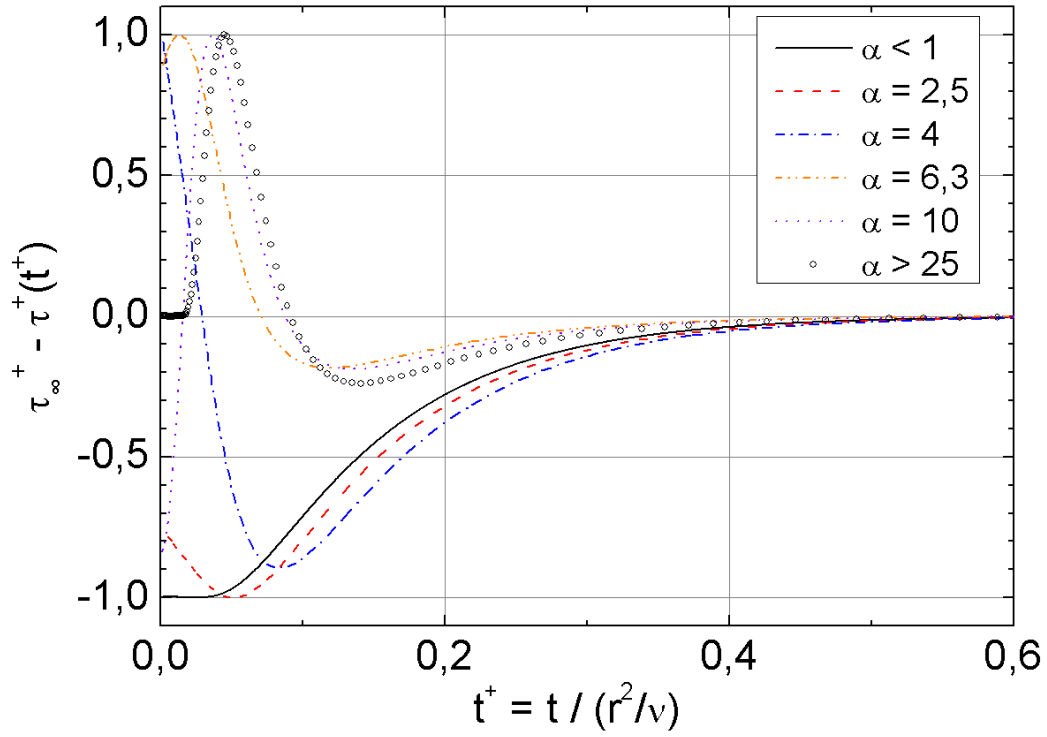


FIGURE 3.5 – Composante transitoire de la contrainte sur le plan supérieur pour plusieurs valeurs du nombre de Womersley

Une seconde méthode qui permet de déterminer si le régime accomodé est atteint, est d'observer le débit (ou le déplacement) et le gradient de pression dans une section de Poincaré. La figure 3.6 représente la transition depuis  $t < 0$  jusqu'au régime accomodé. Deux cycles appartiennent au régime accomodé s'ils se superposent. Nous avons donc une méthode expérimentale pour déterminer la stabilité de la mesure.

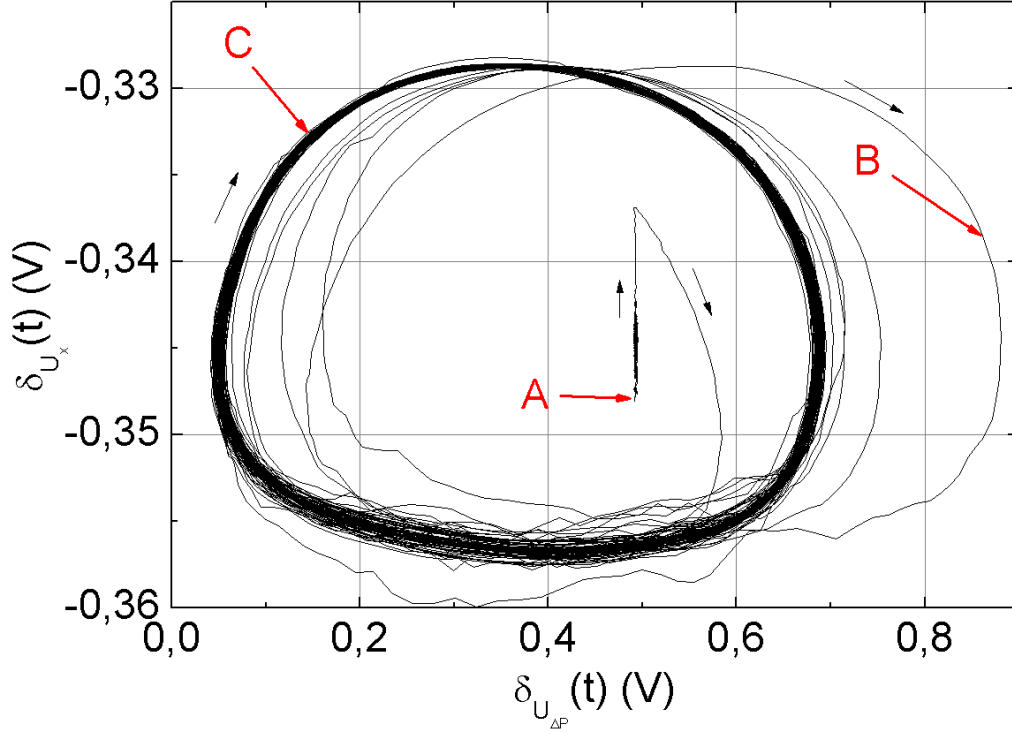


FIGURE 3.6 – Stabilisation du signal dans le plan pression/déplacement. A : point de départ ; B : trajectoire de stabilisation ; C : état stable

#### d) Limite du régime laminaire

Dans un second article, Womersley [5] détermine quelle serait la vitesse  $u_1$  d'un écoulement stationnaire qui engendrerait la même contrainte pariétale, que celle de l'écoulement oscillant d'amplitude  $u_0$  en  $r = 0$  :

$$\frac{u_0}{u_1} = \frac{\alpha}{4} \frac{M_1(\alpha)}{M_0(\alpha)} \frac{1}{M'_{10}} \quad (3.8)$$

$M_1(\alpha)$  et  $M_0(\alpha)$  sont respectivement les modules des fonctions de Bessel  $J_1(\alpha j^{3/2})$  et  $J_0(\alpha j^{3/2})$ , et  $M'_{10}$  est un terme permettant de tenir compte de l'écart de phase entre la vitesse à la paroi (en limite) et la vitesse sur l'axe. Le rapport des vitesses représente donc un "gain" fictif de contrainte visqueuse, dont le comportement asymptotique pour des grandes valeurs de  $\alpha$  est  $(\alpha + 1)/4$  (cf. fig. 3.7). Pour des besoins ultérieurs, nous notons  $G_r(\alpha) = \frac{u_0}{u_1}$

Les valeurs critiques du nombre de Reynolds pour lesquelles l'écoulement devient turbulent varient dans la littérature. Ohmi et al. [6] ont effectué un travail expérimental et de synthèse pour déterminer les domaines laminaires, de transition, et de turbulence. Si l'on applique les résultats

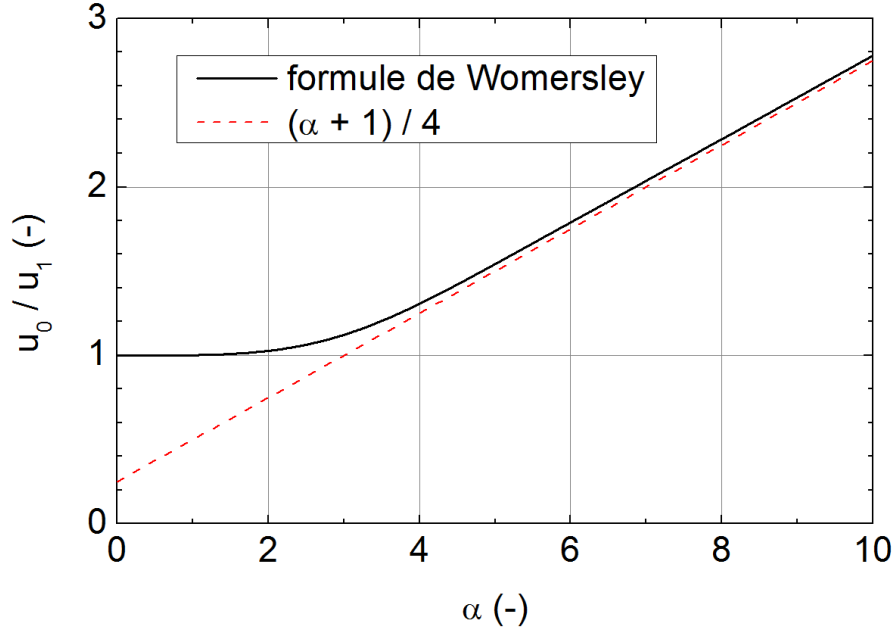


FIGURE 3.7 – Gain de contrainte pariétale en fonction du nombre de Womersley

de Womersley au Reynolds critique stationnaire dans une conduite cylindrique, on obtient une expression du nombre de Reynolds en régime oscillant :

$$Re_{osc}(\alpha) = Re_{stat} \cdot G_\tau(\alpha) \quad (3.9)$$

Nous avons appliqué cette expression aux nombres de Reynolds stationnaires délimitants les régimes laminaire/transitoire ( $Re = 1800$ ) et transitoire/turbulent ( $Re = 2450$ ) données par Ohmi et al (fig. 3.8). Les frontières des trois domaines en régime oscillant correspondent parfaitement à leurs résultats.

Nous avons donc une limite bien définie à ne pas dépasser, pour s'assurer que l'écoulement reste laminaire. Ceci constitue un des paramètres pour dimensionner le banc expérimental.

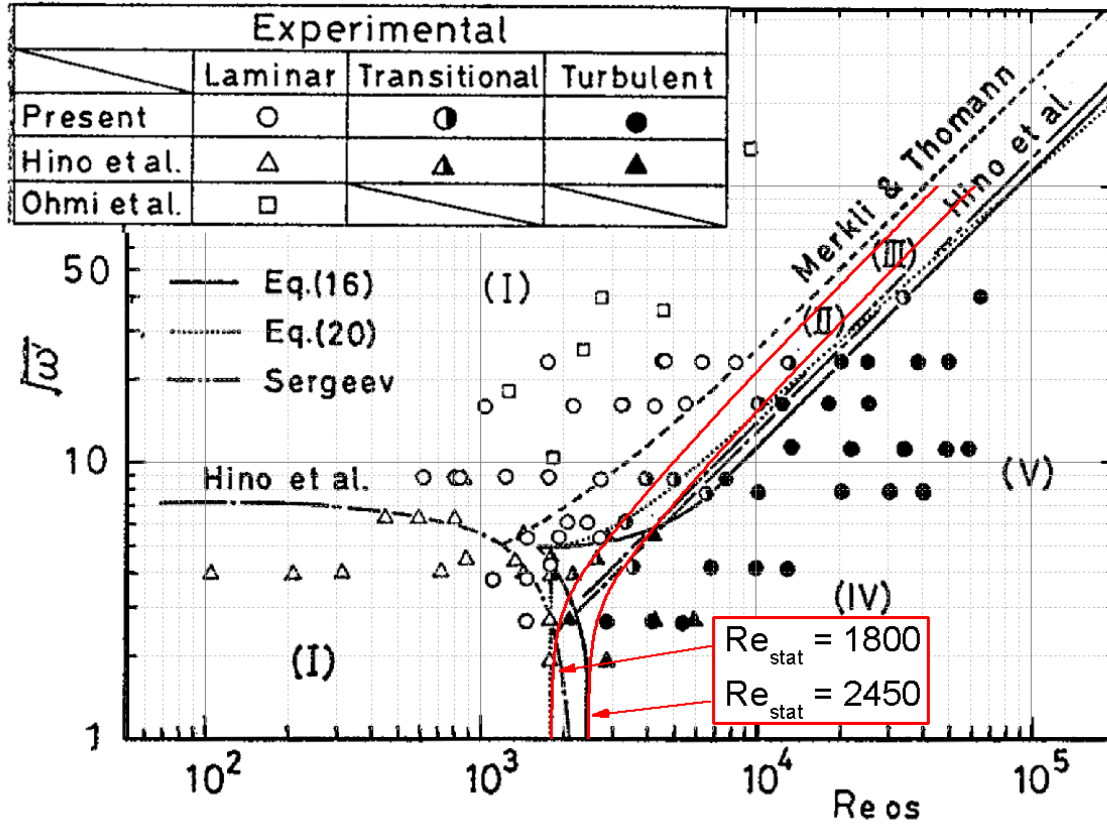


FIGURE 3.8 – Application des résultats théoriques de Womersley aux travaux d'Ohmi. "Re os" est le nombre de Reynolds en tenant compte du caractère oscillatoire de l'écoulement, et " $\sqrt{\omega}$ " est le nombre de Womersley

### 3.1.2 Détermination de la distribution de taille de pores

Comme précédemment, le modèle de faisceau de capillaires parallèles a été adopté. Dans ce cas, l'admittance du milieu poreux est la somme des admittances élémentaires. Cette fois-ci, nous ne faisons pas intervenir de seuil, mais la modulation de l'admittance en fonction de la fréquence (c'est-à-dire de l'épaisseur de la couche limite). L'écoulement a lieu dans tous les pores simultanément et les bornes de l'intégrale s'étendent de 0 à l'infini. Cette intégrale constitue une équation de type Fredholm pour la détermination de  $p(r)$  :

$$G(\omega) = \int_0^\infty g(\omega, r).p(r).dr \quad (3.10)$$

Nous avons opté pour une résolution numérique. Cette équation est alors discrétisée puis mise

sous forme matricielle :

$$[g(\omega_i, r_j)].\{p(r_i).dr_i\} = \{G(\omega_i)\} \quad (3.11)$$

La matrice noyau  $[g(\omega_i, r_j)]$  contient des grandeurs complexes, dont les modules sont tous inférieurs à l'unité. Son déterminant est donc très petit, d'autant plus que la matrice est de grande dimension et  $\omega$  important. Avant de l'inverser, une étape de préconditionnement est appliquée. Celle-ci consiste à trouver la plus grande valeur (le pivot) dans chaque ligne  $i$  située sur une colonne  $j$  de rang supérieur à celui de cette ligne. La colonne contenant le pivot et la colonne de rang égal à celui de la ligne sont permutées. Ensuite, les éléments de la ligne sont normalisés par ce pivot. Après application à toutes les lignes, le module du déterminant vaut 1. À noter que les éléments des vecteurs inconnus et source sont également permutés, de manière à ce que la correspondance avec les colonnes soit conservée. On peut alors calculer :

$$\{p(r_i).dr_i\} = [g(\omega_i, r_j)]^{-1}.\{G(\omega_i)\} \quad (3.12)$$

## 3.2 Montage expérimental

Le dispositif expérimental est dimensionné en respectant les conditions nécessaires pour mesurer les admittances de nos milieux poreux. À cela s'ajoutent des contraintes de coût, liées aux choix de technologies plus performantes, permettant d'obtenir une grande précision et d'élargir la gamme des mesures. Deux montages ont été construits, l'un mécanique pour couvrir la gamme des basses fréquences, c'est-à-dire les pores de grands diamètres ( $r > 500 \mu m$ , cf. 3.9), et un autre électromagnétique (pot vibrant) permettant d'effectuer des mesures à hautes fréquences (fig. 3.10) pour les petits diamètres ( $r > 30 \mu m$ ). Nous nous référerons à ces schémas afin de justifier nos choix.

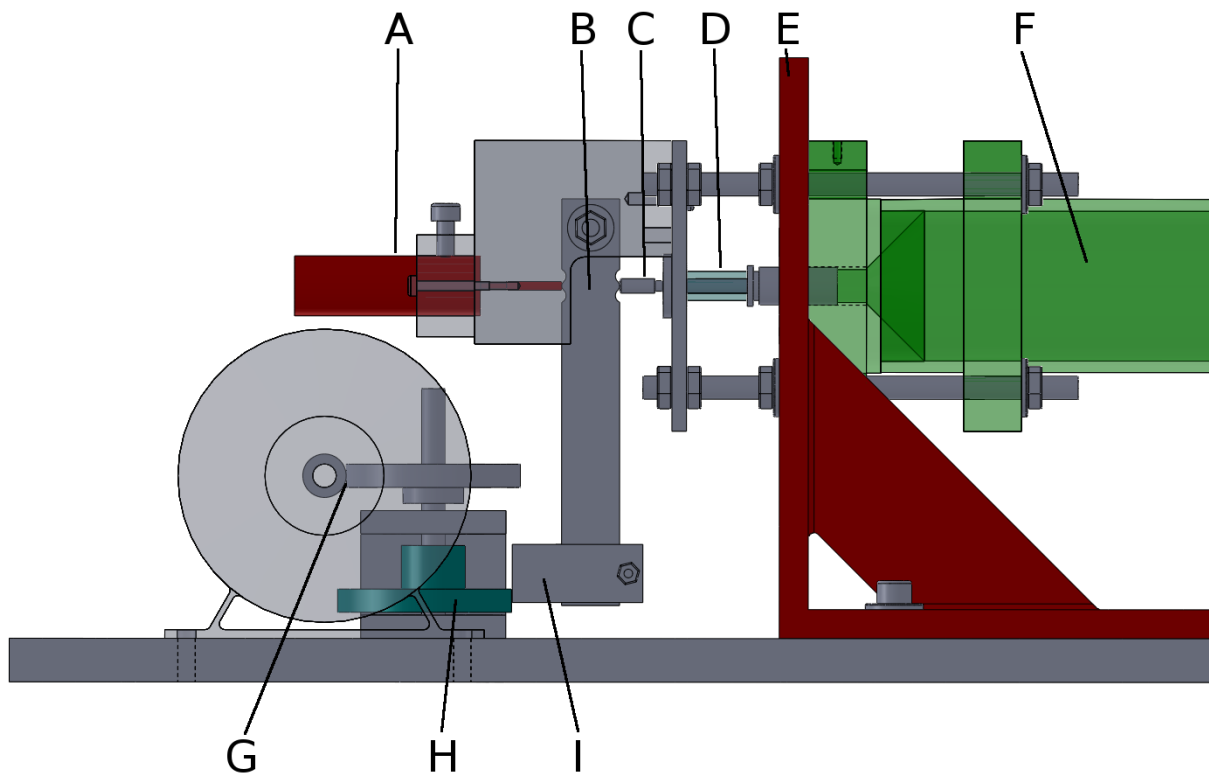


FIGURE 3.9 – Implantation du LVDT dans le montage BF. A:LVDT ; B:bielle ; C:piston ; D:ressort ; F:chambre amont ; G:pignon( $Z=60$ ) et vis sans fin ; H:came ; I:marteau PTFE

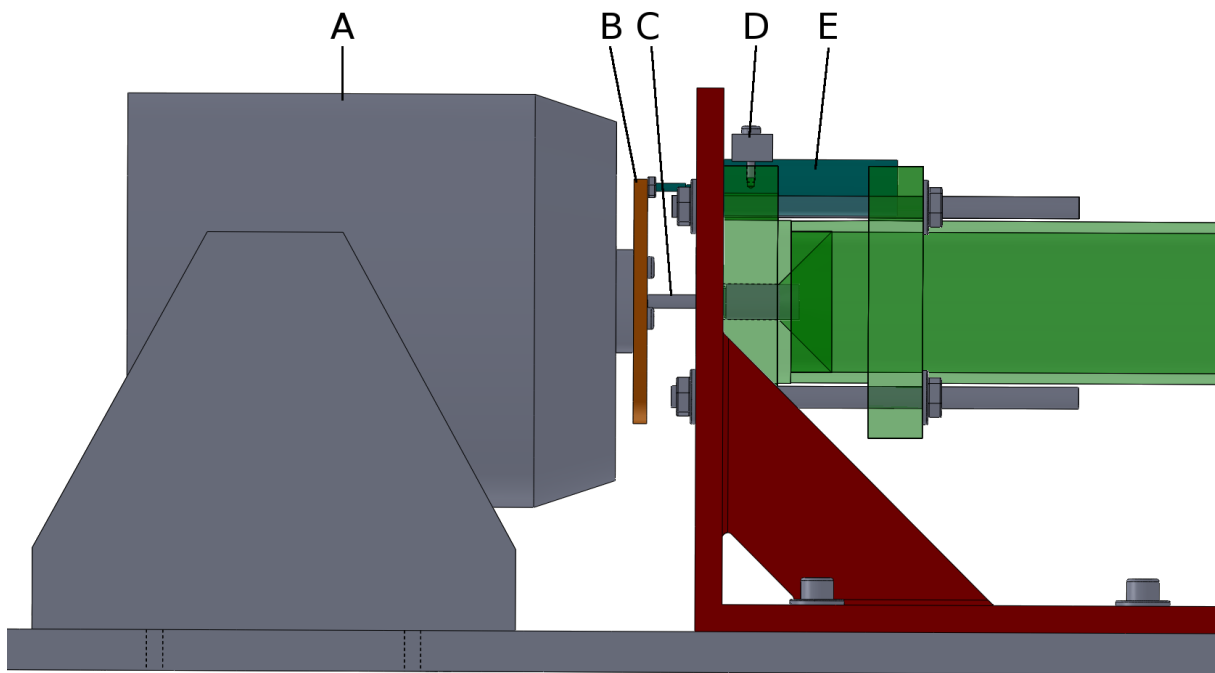


FIGURE 3.10 – Implantation du LVDT dans le montage HF. A:pot vibrant ; B:plaque circulaire de déport ; C:piston ; D:bride du LVDT ; E:LVDT

### 3.2.1 Paramètres expérimentaux

Cette méthode étant basée sur l'utilisation d'un simple fluide newtonien, nous avons utilisé de l'eau, éventuellement mélangée à de la glycérine ou de l'air (les effets de la compressibilité seront discutés plus loin). La fréquence maximale d'oscillation est donnée par le plus petit rayon de pore à détecter, et la viscosité cinématique est considérée comme un paramètre d'ajustement, car le problème concerne principalement la diffusion de la quantité de mouvement. Dans le tableau 3.1, nous donnons les viscosités cinématiques des différents fluides utilisés dans les conditions de l'expérience, et les fréquences d'oscillation nécessaires afin de scanner intégralement les milieux poreux modèles (c'est-à-dire  $\alpha = 1$  dans le plus petit pore).

Nature du fluide	$\nu$ (m <sup>2</sup> /s)	Milieu poreux		
		monomodale $R_{min}=490\mu m$	bimodale $R_{min}=178\mu m$	PE fritté $R_{min}=10\mu m$
eau pure à 20°C	10 <sup>-6</sup>	0,7 Hz	5,0 Hz	1,6 kHz
air à 20°C	18.10 <sup>-6</sup>	12 Hz	90 Hz	29 kHz
eau + glycérine à 75% à 20°C	30.10 <sup>-6</sup>	20 Hz	150 Hz	48 kHz

TABLE 3.1 – Fréquences maximales à atteindre pour déterminer totalement les distributions, pour quelques fluides

Les amplitudes des débits et du gradient de pression sont limités par le nombre de Reynolds pour rester en écoulement laminaire, tout en évitant l'inertie pouvant être introduite par la courbure des pores. Nous prenons la limite la plus restrictive,  $Re < 1$ , dans le plus grand pore à la fréquence correspondant au plus petit pore.

L'amplitude de la vitesse débitante à l'échelle d'un pore est calculée à partir de 3.4. Elle est introduite dans l'expression du nombre de Reynolds oscillant 3.9, afin de déterminer le gradient de pression à ne pas dépasser pour rester en régime laminaire :

$$\nabla P_0 \cdot \left| \frac{2.r_{max}}{j\rho \cdot \frac{\omega}{\nu} r_{min}} \left[ 1 - \frac{2.J_1(j^{3/2}.r_{max}\sqrt{\frac{\omega}{\nu} r_{min}})}{j^{3/2}.r_{max}\sqrt{\frac{\omega}{\nu} r_{min}}.J_0(j^{3/2}.r_{max}\sqrt{\frac{\omega}{\nu} r_{min}})} \right] \cdot G_\tau(r_{max}\sqrt{\frac{\omega}{\nu} r_{min}}) \right| < 1 \quad (3.13)$$

Ce gradient de pression est ré-introduit dans l'expression du débit total, dont l'amplitude après intégration temporelle, permet de calculer la valeur de l'amplitude du volume à déplacer (table



3.2). Ce dernier est minimal pour la plus grande fréquence.

	Milieu poreux		
	monomodale	bimodale	PE fritté
eau pure à 20°C	$\Delta P = 0,1 \text{ Pa}$	$\Delta P = 0,3 \text{ Pa}$	$\Delta P = 330 \text{ Pa}$
air à 20°C	$\Delta P = 0,05 \text{ Pa}$	$\Delta P = 0,13 \text{ Pa}$	$\Delta P = 130 \text{ Pa}$
eau + glycérine à 75% à 20°C	$\Delta P = 140 \text{ Pa}$	$\Delta P = 370 \text{ Pa}$	$\Delta P = 340 \text{ kPa}$
$\Delta V \text{ (mm}^3\text{)}$	15	2,2	$1,4 \cdot 10^{-3}$

TABLE 3.2 – Perte de charge et volume déplacé limites pour rester en écoulement laminaire

Les limites imposées sur le nombre de Reynolds impliquent que le niveau des pressions est de l'ordre de grandeur des pressions acoustiques (hormis pour le mélange eau/glycérine à 75%). Quant aux volumes déplacés tenant compte du nombre de capillaires utilisés dans chacun des modèles, ceux-là peuvent être générés aisément. Concernant notre fritté, le volume limite tient compte du nombre de chemins percolants  $N$  déduits de la porosité et du rayon de pores moyen obtenus par porosimétrie au mercure. Pour un échantillon à section circulaire de diamètre 52 mm (cf. chambre d'injection), une porosité  $\phi$  de 30%, et un rayon de pore moyen de  $100 \mu m$ , on a  $N = 225 \cdot 10^3$ .

L'ajout de glycérine est un moyen efficace pour augmenter l'intensité du signal du capteur de pression. Les fréquences requises pour atteindre les  $10 \mu m$  du polyéthylène fritté sont hors des limites du capteur de pression utilisé, mais nous pourrions sans doute détecter les pores de rayon supérieur à  $30 \mu m$  (soit une fréquence correspondante de 200 Hz).

### 3.2.2 Actionneurs

#### a) Transmission de puissance au fluide

Contrairement à l'injection de fluide à seuil où le gradient de pression était imposé, dans cette méthode, nous imposons le débit oscillatoire. La partie en contact avec le fluide peut être soit un piston, soit une membrane en flexion. Afin de mieux contrôler le volume déplacé, nous choisissons un piston, dont l'étanchéité est assurée par un soufflet "souple". Les volumes déplacés calculés précédemment permettent de dimensionner le piston : pour un diamètre de 6 mm, sa course maximale est de 2,2 mm pour la distribution monomodale, de 0,83 mm pour la distribution bimodale et de  $21 \mu m$  pour le polyéthylène fritté.

## b) Montage "BF"

Aux basses fréquences (BF), il n'existe que peu de montages qui puissent générer un signal sinusoïdal sans harmonique, parmi lesquels le "scotch-yoke" et la came usinée (fig. 3.11). Le diamètre du maneton du "scotch-yoke" doit être ajusté glissant autant que possible à la glissière verticale, afin de ne pas générer d'à-coups lors de chaque changement de sens. Nous choisissons donc la came qui présente l'avantage de toujours tourner dans le même sens. La forme de la came détermine la forme du signal de translation. Nous ajoutons une bielle afin de régler l'amplitude du signal par le biais du rapport des longueurs  $L_1/L_2$ . Le ressort de rappel doit en contrepartie être suffisamment raide pour maintenir la tête de bielle en contact avec la came. Plus le ressort est raide, plus le moteur doit être puissant. Ce dernier limite la gamme des fréquences qu'il est possible d'atteindre avec cette technologie à 4 Hz. Il est possible de monter deux pignons différents, avec respectivement 60 et 12 dents, pour atteindre des très basses fréquences, de l'ordre de 0,05 Hz. Pour augmenter davantage la fréquence, il est nécessaire d'utiliser un moteur plus puissant, tournant à grande vitesse, à la condition près d'être toujours capable de maintenir les contacts.

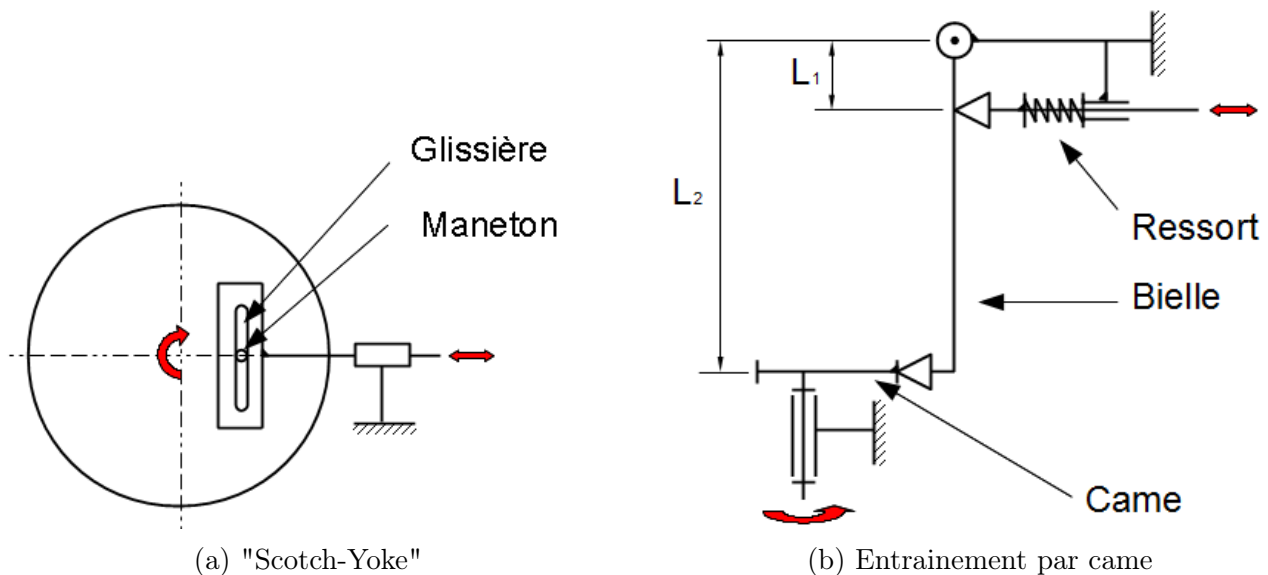


FIGURE 3.11 – Schéma de principe des actionneurs BF

### c) Montage "HF"

Pour des fréquences supérieures à 2 Hertz, le pot vibrant est une solution qui permet de générer des signaux quelconques. Le piston est alors directement accouplé au pot vibrant. Son inconvénient est qu'il n'est asservi de façon indépendante ni en vitesse ni en effort. Le déplacement qu'il fournit est donc dépendant de l'impédance externe (i.e. du milieu poreux). La position du piston servant de référence pour la synchronisation, elle est mesurée indépendamment de l'excitation, ce qui prévient d'éventuelles imprécisions de mesures ou de déphasage. Pour les très basses fréquences, l'amplitude du déplacement fournie par le pot vibrant pour les très faibles charges est trop faible (fig. 3.21).

## 3.2.3 Capteurs de déplacement

### a) LVDT

Le capteur LVDT (décrit dans l'annexe D.3) est implanté dans le montage BF sur le même axe que celui du piston, mais de l'autre côté de la bielle (cf. schéma fig. 3.9 et annexe C.3). Le branchement des fils est simplement adapté pour que la tension de sortie croisse lorsque le piston avance vers le poreux. Un second ressort (de raideur négligeable) maintient la tête de la tige mobile en contact avec la bielle. L'implantation dans le montage HF est plus délicate : la tige est obligatoirement en dehors de l'axe du piston (cf. schéma fig. 3.10). Le déport est assuré par une plaque circulaire rigide (de manière à conserver le centre d'inertie de l'ensemble mobile au plus proche de l'axe), et le corps du LVDT est fixé sur la chambre amont. L'alignement est ajusté de manière à ce qu'aucun frottement n'ait lieu aux basses fréquences. Pour des fréquences plus élevées ( $f > 10$  Hz), la tige du LVDT se met à vibrer et introduit du bruit, ce qui limite son utilisation.

Dynamiquement, ce capteur se comporte comme un filtre passe-bas de fréquence de coupure 240 Hz. Il est étalonné à l'aide du dispositif optique et de la procédure présentés en annexe D.3. Les résultats sont reportés sur la figure 3.12. La linéarité du capteur est vérifiée en observant la transformée de Fourier discrète de la réponse à une sollicitation sinusoïdale. Elle est calculée par l'algorithme FFT classique [7]. Une durée de 100 périodes et une fréquence d'acquisition de 100 fois la fréquence du signal sont utilisées pour le moyennage et éliminer le bruit. Ceci permet d'atténuer la composante des bruits aléatoires. En effet, l'amplitude d'un bruit gaussien varie en  $1/\sqrt{N_{ech}}$ , où

$N_{ech}$  est le nombre d'échantillons du signal (d'après le théorème de la limite centrale).

La figure 3.13 présente la FFT du signal pour le LVDT implanté sur le montage BF, et la figure 3.14 sur le montage HF. Dans le premier cas, la FFT contient toutes les non-linéarités du montage, incluant les défauts de forme de la came usinée et les bruits générés par les engrenages. Le rapport d'amplitude du mode fondamental sur celle de la première harmonique est de presque 700, ce qui nous permet de valider non seulement le capteur, mais aussi la partie mécanique, et notamment la came.

La FFT du déplacement du montage HF montre également la bonne linéarité du système. Cependant, ce capteur présente un échauffement trop important dans la gamme des fréquences utilisées, dû aux courants de Foucault. Nous utilisons donc un capteur optique pour mesurer le déplacement à haute fréquence.

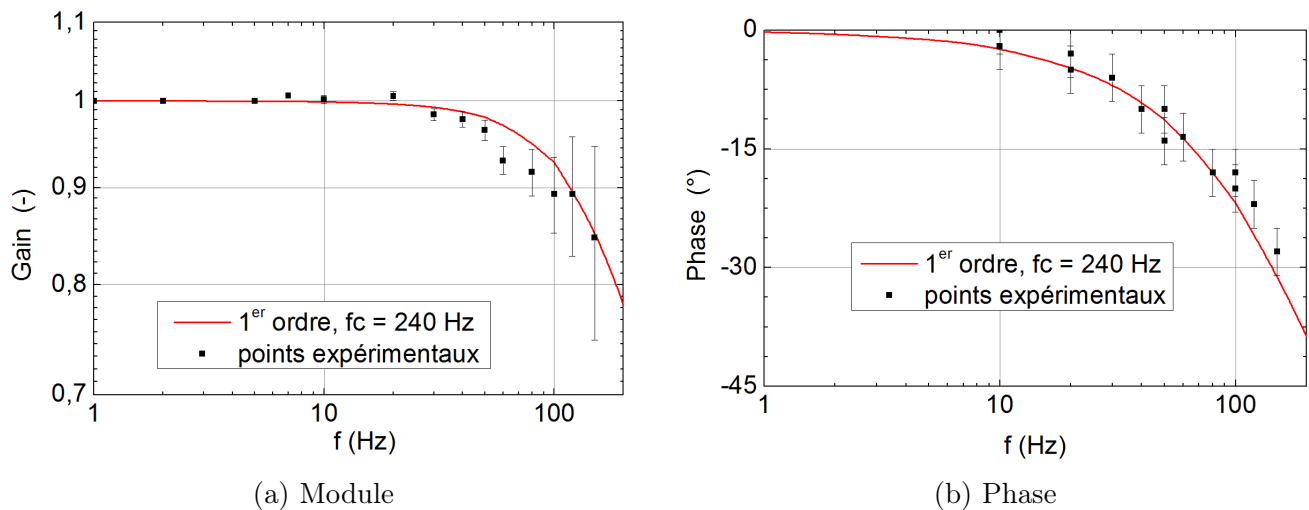


FIGURE 3.12 – Fonction de transfert du capteur LVDT

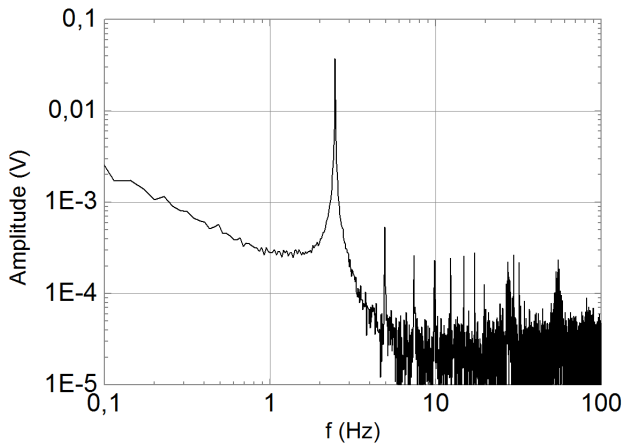


FIGURE 3.13 – FFT du déplacement mesuré par LVDT sur le montage BF

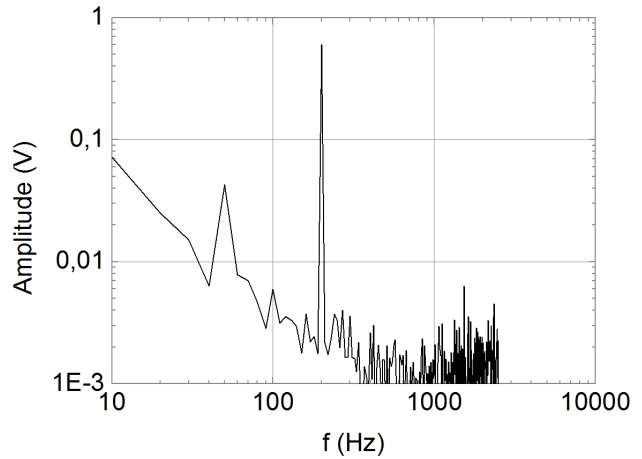


FIGURE 3.14 – FFT du déplacement mesuré par LVDT sur le montage HF

## b) Photodiodes

Les photodiodes permettent de mesurer directement la position relative d'un objet. Une source de rayonnement alimentée en courant continu, à laquelle la photodiode est sensible, est partiellement masquée par une lame bougeant avec le piston (fig. 3.15 et annexe C.5). L'ombre projetée sur la photodiode fait varier l'intensité lumineuse, qui génère un signal directement proportionnel à la position du piston. Même si nous ne connaissons pas exactement le gain déplacement / tension de la photodiode, les courbes que nous obtenons sont toujours normalisées par rapport au comportement basses fréquences. En revanche, nous vérifions que la réponse de la photodiode est linéaire en comparant les amplitudes des modes apparaissant sur sa FFT (fig. 3.16). À 10 Hz, l'amplitude du pic du second mode est 8 fois plus petite que celle du fondamental, et à 100 Hz, l'amplitude du mode fondamental est 300 fois supérieure à l'amplitude du bruit. Le système de mesure basé sur l'utilisation de la photodiode est donc parfaitement adapté. Cependant, le bruit HF est à filtrer.

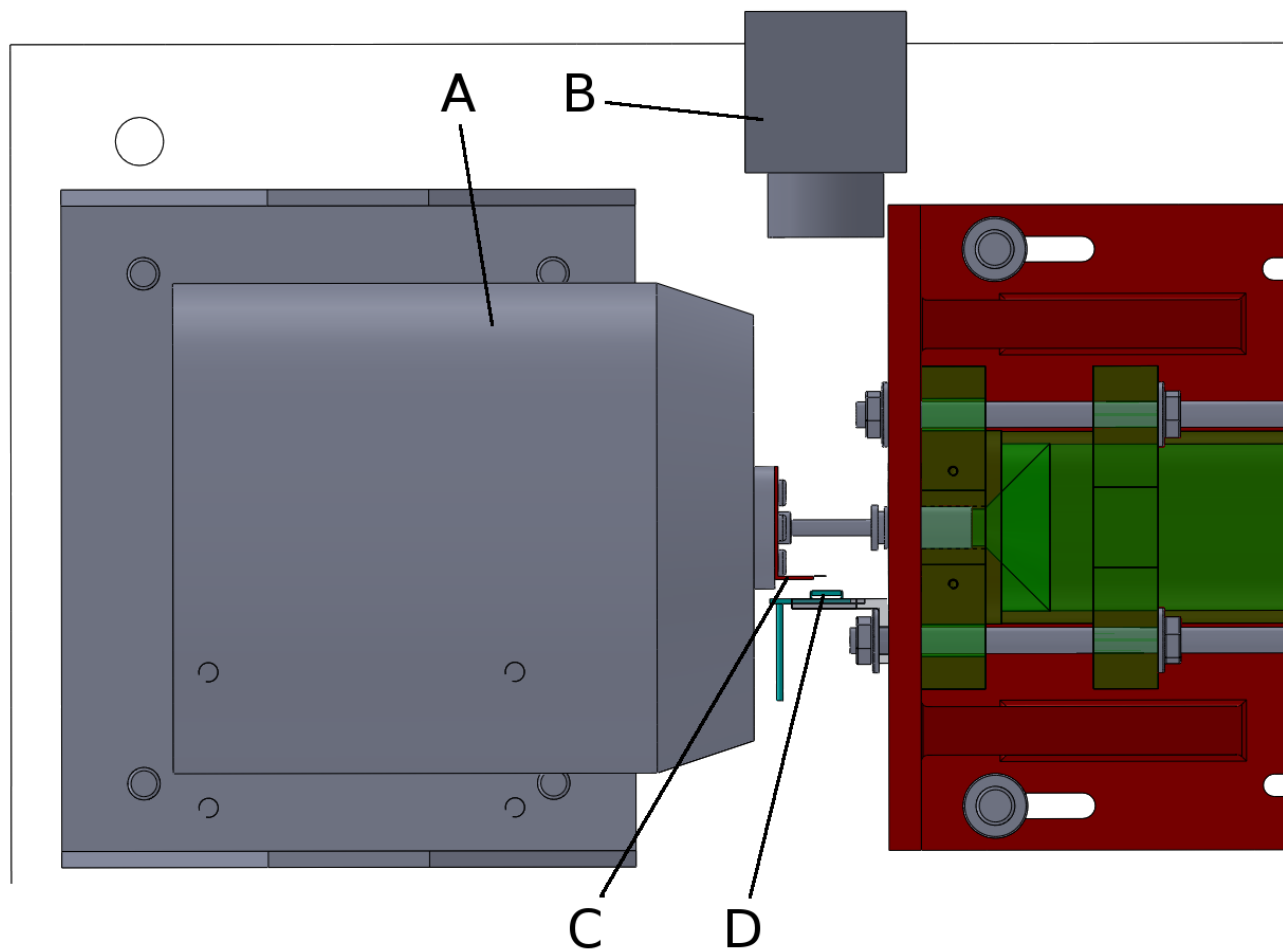
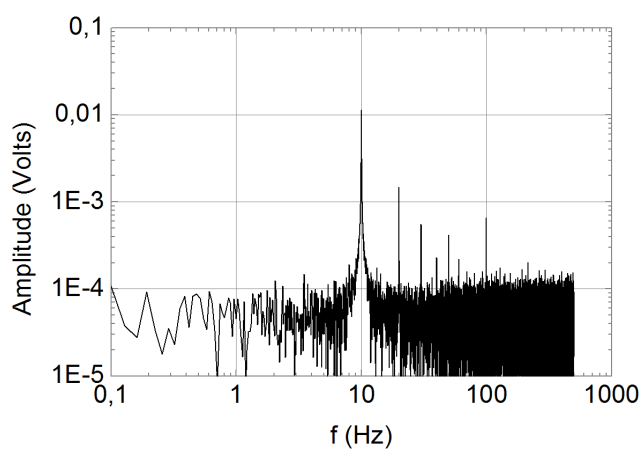
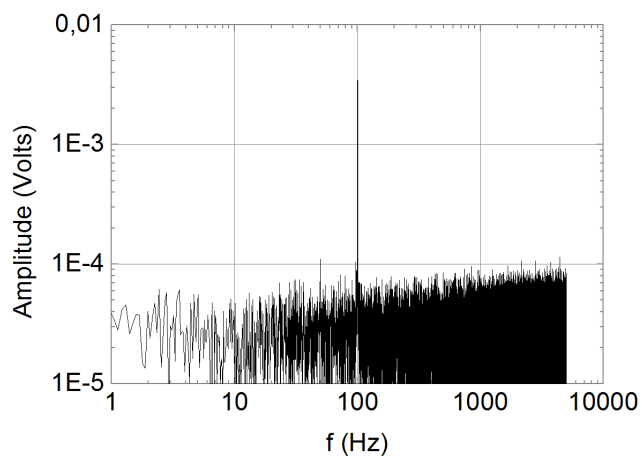


FIGURE 3.15 – Schéma de principe de mesure du déplacement du piston par photodiode, pour le montage HF. A:pot vibrant ; B:lampe à incandescence (source IR) ; C:lame de rasoir solidaire du piston ; D:photodiode



(a) Excitation à 10 Hz



(b) Excitation à 100 Hz

FIGURE 3.16 – FFT du déplacement mesuré par photodiode sur le montage HF

### 3.2.4 Capteurs de pression

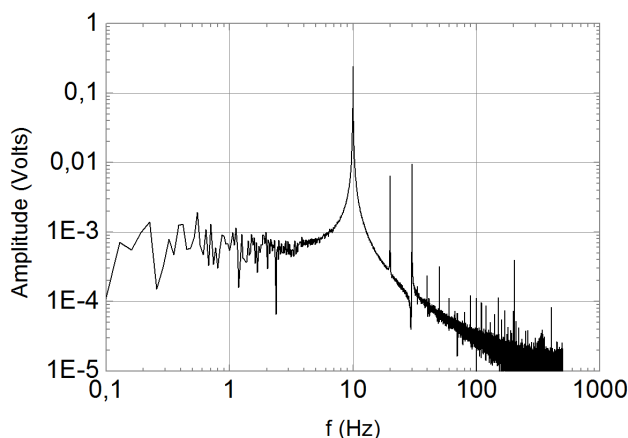
Les membranes des capteurs de pression sont encastrées sur leurs bords (cf. partie D.1.2). Leur comportement dynamique est donc similaire à un filtre passe-bas loin de la première fréquence propre  $f_0$  [8]. L'équation du mouvement d'une membrane circulaire 3.14 permet de calculer les pulsations correspondant aux modes propres 3.15 en l'absence de fluide.

$$D \frac{\partial^4 u_z}{\partial z^4} + \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = 0 \quad (3.14)$$

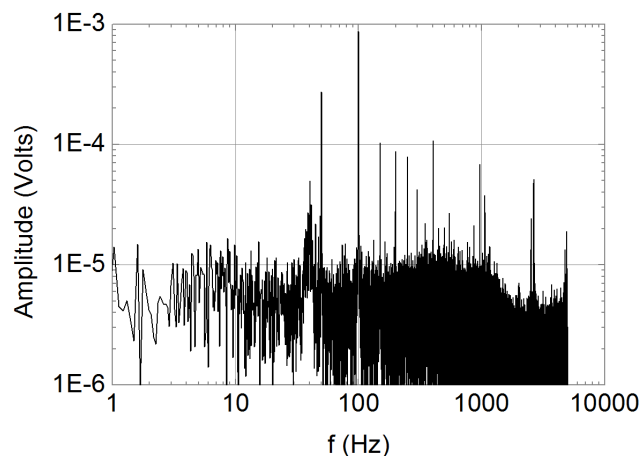
$$\omega_{m,n} = \frac{(\lambda.R)_{m,n}^2}{R^2} \sqrt{\frac{D}{\rho h}} \quad (3.15)$$

$u_z$  désigne le déplacement de la membrane dans la direction transversale,  $m$  et  $n$  les modes dans la direction radiale et orthoradiale,  $(\lambda.R)_{m,n}$  les racines de l'équation donnant les modes propres,  $R = 37,5mm$  le rayon de la membrane,  $D = 890.10^{-6}N/m$  sa raideur,  $h = 300\mu m$  son épaisseur, et  $\rho = 7800kg/m^3$  sa masse volumique. Pour le premier mode, ( $m = 0$  et  $n = 0$ ),  $(\lambda.R)_{m,n} = 3,196$ , soit  $f_0 \approx 890Hz$ . Ce capteur n'est utilisé que pour des fréquences inférieures à  $f_0/4$ , ce qui prévient les effets de résonnance.

La linéarité de la réponse du capteur est explorée sur la gamme de mesures, toujours à l'aide des FFT (fig. 3.17). Jusqu'à 100 Hz, le rapport des amplitudes du mode fondamental et de la première harmonique est supérieur à 10. Au delà, le ratio signal/bruit n'est plus assez important, malgré le fait que la membrane choisie soit la plus sensible. Ceci montre que ces capteurs à membranes ne permettent pas d'effectuer des mesures correctes aux fréquences supérieures à 100 Hz. Cette dernière affirmation ne peut être confirmée que par la mesure de la fonction de transfert du capteur, chose difficile à réaliser dans notre équipe, vu les moyens dont nous disposons. Il faut ajouter à cela que les tubes des prises de pression introduisent chacun une impédance dont il faut tenir compte.



(a) Excitation à 10 Hz



(b) Excitation à 100 Hz

FIGURE 3.17 – FFT de la différence de pression mesurée sur le montage HF (ici pour la distribution monomodale)

### 3.3 Identification de la fonction de transfert nécessaire à la mesure de l'admittance hydrodynamique

Les signaux relatifs à la pression et au déplacement sont enregistrés par l'analyseur de fonction de transfert SOLARTON 1250A (qui génère le signal d'excitation), en utilisant deux entrées analogiques synchronisées. La fréquence d'échantillonnage est de 65,536 MHz. Dans la gamme de fréquences que nous utilisons, l'erreur de mesure en amplitude de tension est de 0,2% de la mesure, et en phase de 0,2°.

Par ailleurs, la procédure de remplissage du montage est similaire à celui de la précédente technique (partie 2.4.2-b), mais s'effectue depuis le piston jusqu'à la sortie. Une succession de 200 paliers de fréquences de 1 à 500 Hz est imposée, répartis selon une échelle logarithmique. Pour chaque point, un temps d'attente de 2 secondes est respecté, de manière à permettre au régime de s'établir. Les signaux sont ensuite enregistrés et intégrés pendant 5 secondes. La procédure est la même pour chaque voie analogique, sur deux analyseurs séparés, mais identiques. Seules les valeurs numériques sont enregistrées ensemble. La reproductibilité est vérifiée en effectuant une seconde fois la mesure, mais pour des fréquences décroissantes.



### 3.3.1 Modélisation sous forme de filtres

La fonction de transfert liée à la chaîne de mesure est caractérisée à partir de l'utilisation de deux capillaires de diamètres  $D_1 = 289 \mu m$  et  $D_2 = 1895 \mu m$ . Elle doit en effet rester identique, quel que soit le capillaire choisi. Le montage étant constitué d'une succession d'éléments aux comportements linéaires dans la gamme de mesure exploitée, elle peut être modélisée sous forme de diagramme-blocs, telle qu'elle est représentée sur la figure 3.18. Toutes les grandeurs temporelles peuvent s'écrire sous la forme  $X(t) = \tilde{X}.e^{j\omega t}$ , où l'accentuation "tilde" désigne l'amplitude complexe. Un déplacement d'amplitude  $\tilde{\delta}_x(\omega)$  imposé est mesuré, par un capteur de déplacement dont la fonction de transfert est  $h_1(\omega)$ . Ce déplacement génère un débit  $\tilde{\delta}_q(\omega)$  déphasé de  $+\pi/2$ . À ce débit répond le milieu poreux en créant une différence de pression  $\tilde{\delta}_{\Delta P}(\omega) = G(\omega).\tilde{\delta}_q(\omega)$ . Cette dernière est mesurée par un capteur dont la fonction de transfert est  $h_3(\omega)$ . Afin de ne pas alourdir le schéma, nous considérons que  $h_3(\omega)$  contient les deux filtres en série à ce capteur. Ces deux filtres sont introduits par les conduits des prises de pression amont et aval. Les deux fonctions de transfert  $h_1(\omega)$  et  $h_3(\omega)$  incluent la conversion analogique/numérique et le moyennage temporel. Cette dernière étape est nécessaire pour acquérir suffisamment d'énergie dans le signal, et réduire le bruit à moyenne nulle.

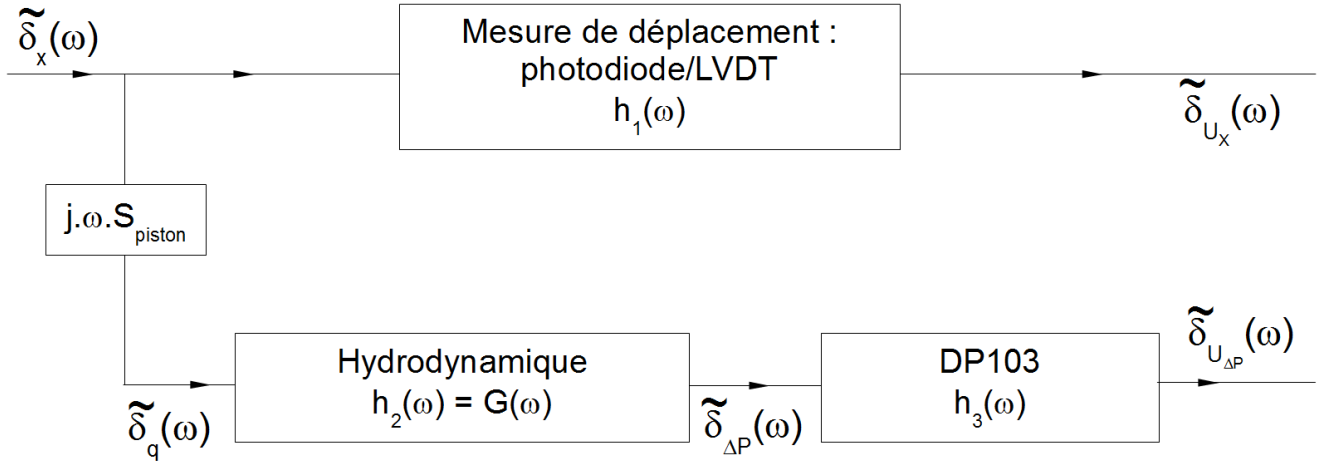


FIGURE 3.18 – Modélisation de la chaîne d'acquisition

Les grandeurs enregistrées  $\tilde{\delta}_{U_x}(\omega)$  et  $\tilde{\delta}_{U_{\Delta P}}(\omega)$  sont les signaux correspondant respectivement au

déplacement et à la différence de pression. Dans ces conditions, on a :

$$G(\omega) = \frac{h_1(\omega)}{h_3(\omega) \cdot j\omega \cdot S_{piston}} \cdot \frac{\tilde{\delta}_{U_{\Delta P}}(\omega)}{\tilde{\delta}_{U_x}(\omega)} \quad (3.16)$$

On pose  $H_M(\omega)$  la fonction de transfert nécessaire à la mesure de la fonction de transfert hydrodynamique à partir de l'impédance des signaux mesurés :

$$H_M(\omega) = \frac{h_1(\omega)}{h_3(\omega) \cdot j\omega \cdot S_{piston}}$$

### 3.3.2 Détermination de $H_M(\omega)$ avec le pot vibrant

Les mesures de  $\tilde{\delta}_{U_x}(\omega)$  et  $\tilde{\delta}_{U_{\Delta P}}(\omega)$  ont été effectuées avec les deux capillaires dont les admittances théoriques  $G(\omega)$  sont données par les figures 3.19.a et b. Nous avons pris soin de conserver le ratio  $L/D = 64$  constant, afin de ne pas faire intervenir d'éventuels effets de longueur d'entrée. Partant de la relation 3.16, nous avons calculé  $H_M(\omega)$  pour chacun des capillaires. Son module (fig. 3.22) et sa phase (fig. 3.23) sont totalement indépendant du capillaire choisi. On y remarque que l'amplitude des barres d'erreur augmente au voisinage des bornes de l'intervalle de fréquence. En effet, les caractéristiques du système pot vibrant (ampli + pot) sont telles que l'amplitude du déplacement diminue fortement, comme le montre la figure 3.20, pour laquelle nous avons supposé que le signal optique n'introduit pas de déphasage. Pour ces fréquences, le capteur de pression ne répond pratiquement plus, ce que montre la figure 3.21, obtenue pour une distribution bimodale.

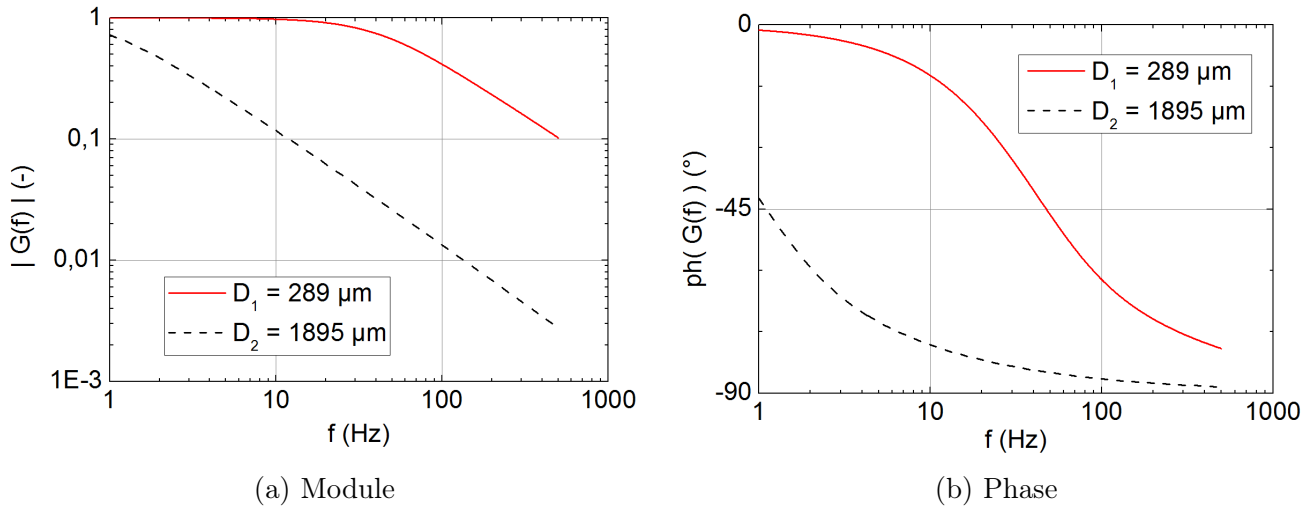


FIGURE 3.19 – Admittances théoriques des capillaires de diamètre  $D_1 = 289$  et  $D_2 = 1895 \mu\text{m}$ , pour  $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

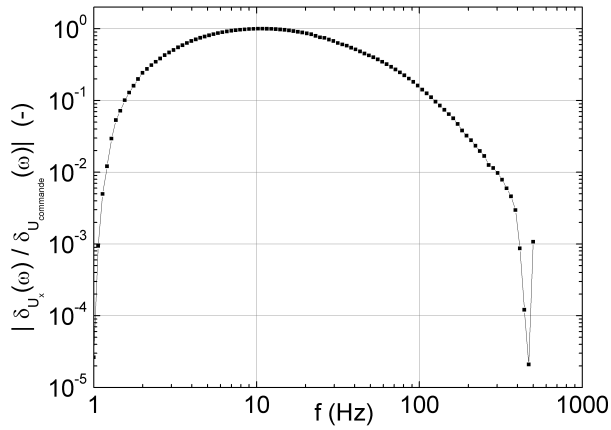


FIGURE 3.20 – Module de l'impédance du système "pot".  $\delta_{U_{\text{commande}}}(\omega)$  est la tension de commande, et  $\delta_x(\omega)$  l'amplitude du déplacement mesurée.

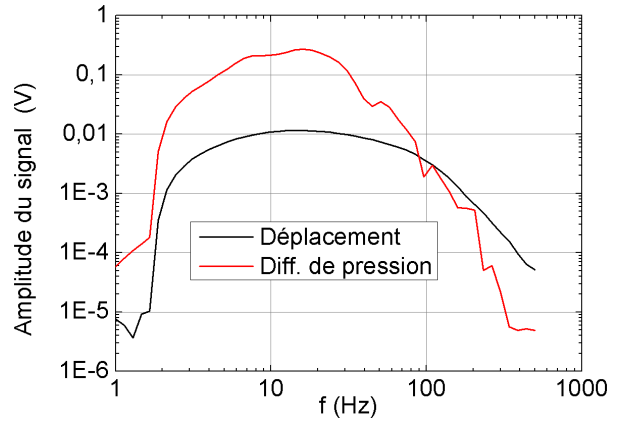


FIGURE 3.21 – Amplitude des signaux de déplacement et de différence de pression pour la distribution bimodale

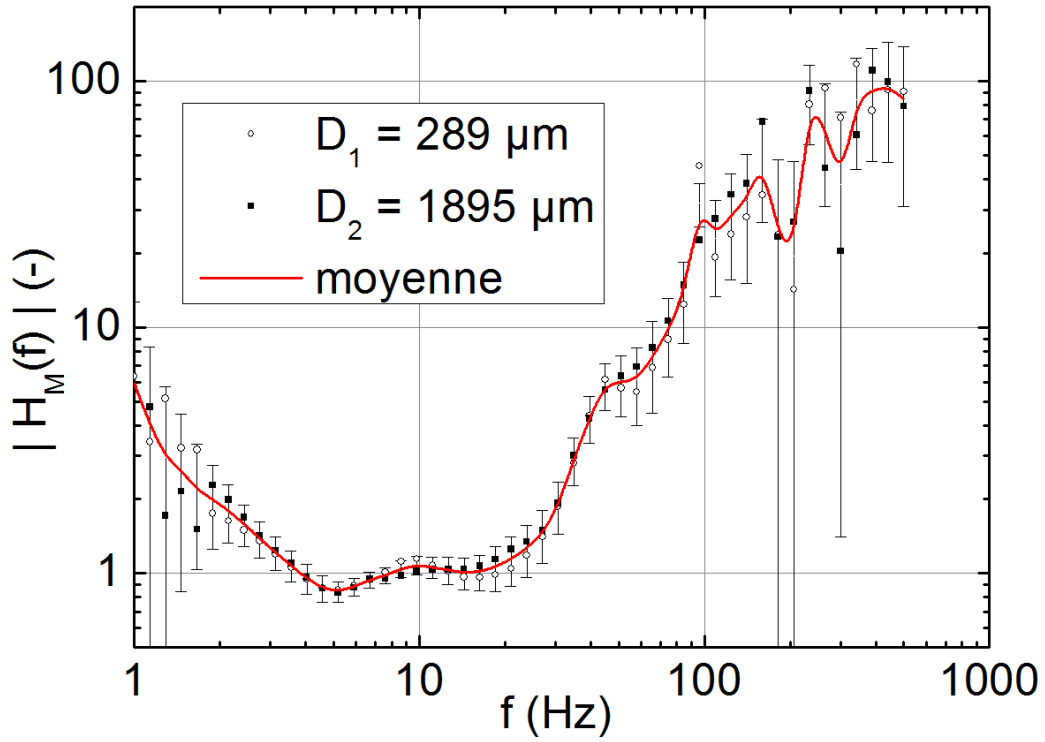


FIGURE 3.22 – Module de  $H_M(\omega)$

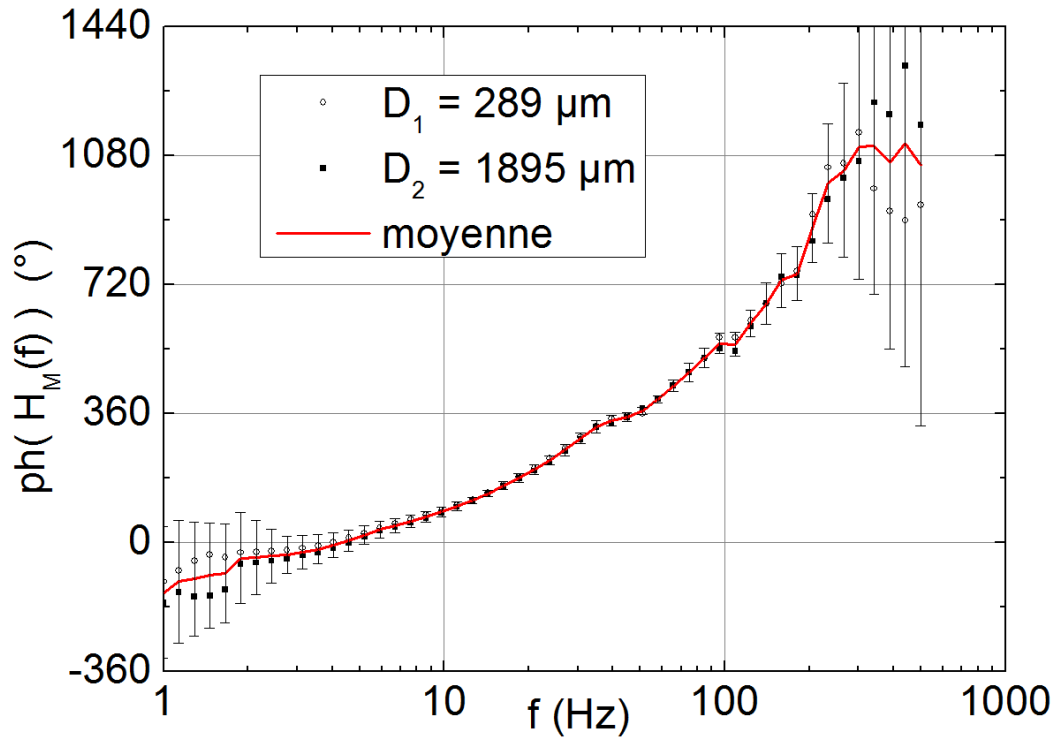


FIGURE 3.23 – Phase de  $H_M(\omega)$

Maintenant que nous disposons de la fonction  $H_M(\omega)$  nécessaire à la mesure de l'admittance d'un milieu poreux à partir de l'impédance des signaux mesurés, nous l'avons appliquée à un capillaire de diamètre  $1025 \mu\text{m}$ . Les résultats de ce traitement sont comparés avec succès aux courbes théoriques sur la figure 3.24.

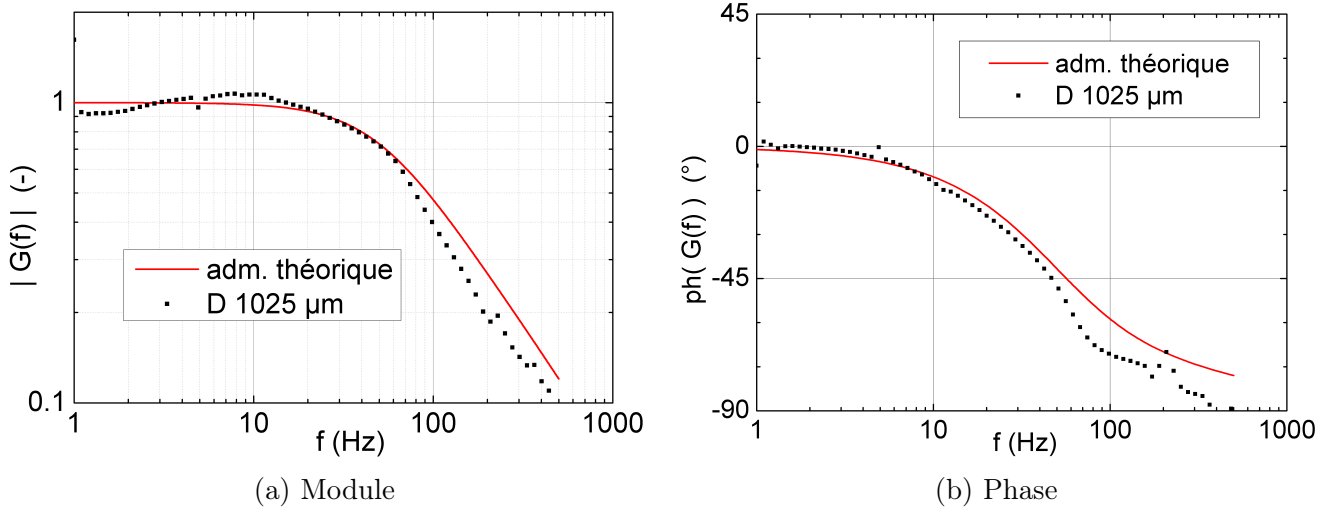


FIGURE 3.24 – Admittance élémentaire d'un capillaire de diamètre  $1025 \mu\text{m}$ , mesurée avec de l'eau, à l'aide du pot vibrant

### 3.3.3 Détermination de $H_M(\omega)$ avec la came usinée

Pour le montage aux basses fréquences, nous pouvons nous permettre d'utiliser le LVDT. La fonction de transfert de ce dernier, pour des fréquences inférieures à 4 Hz, est unitaire (fig. 3.12). Ne disposant pas de la fonction de transfert du DP103, nous effectuons directement la mesure de l'admittance d'un capillaire de diamètre 4mm (fig. 3.25). Sur les figures 3.25-a et b, nous constatons l'intrusion d'une impédance parasite, malgré l'accord avec la théorie. Celle-ci est probablement liée au capteur de pression et aux tuyaux des prises de pression. En outre, ce système est limité par la puissance du moteur (liée à la raideur du ressort qui assure le contact de la came). Pour toutes ces raisons, nous avons abandonné momentanément ce système qui est en cours d'amélioration.

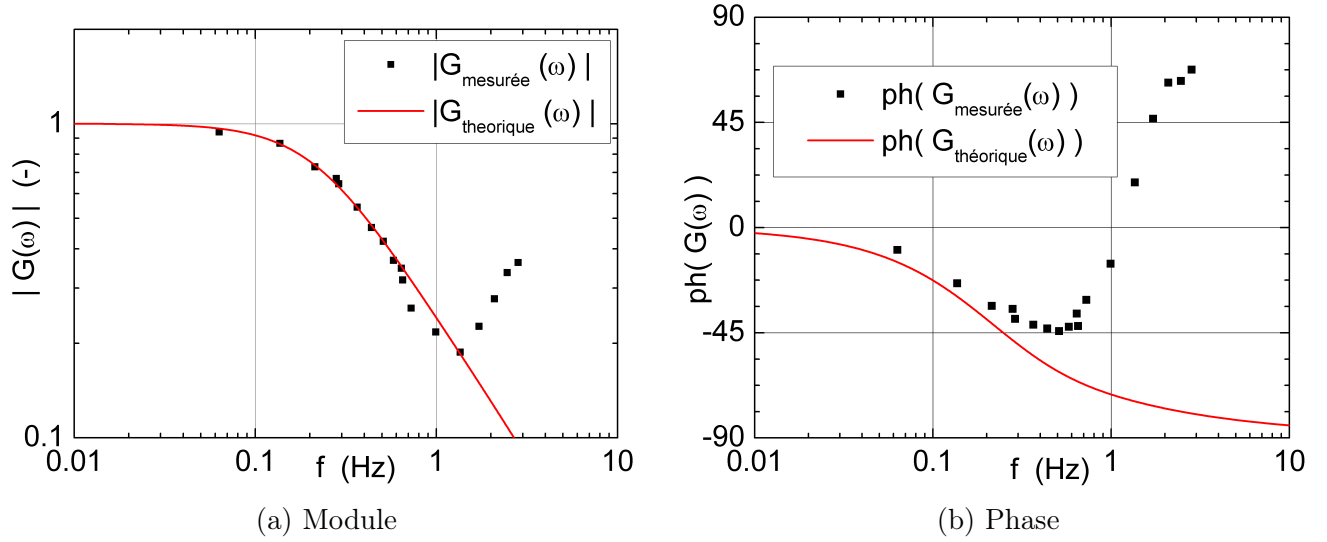


FIGURE 3.25 – Admittance élémentaire d'un capillaire de diamètre 4mm, mesurée avec de l'eau

### 3.3.4 Utilisation de l'air

L'air serait un fluide idéal à utiliser : aucune étape de saturation du milieu poreux par le fluide n'est requise, sa viscosité est adaptée pour nos gammes de fréquence, il est possible de monter des microphones électrets sur la paroi des chambres (pour mesurer des pressions jusqu'à des fréquences de quelques MHz), et tous les éléments à l'aval du milieu poreux pourraient être retirés. Cependant, la compressibilité de l'air définie par :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$$

modifie la fonction de transfert  $h_2(\omega)$  en

$$h_2(\omega) = G(\omega) - j \cdot \omega \cdot \kappa_T \cdot V_{ch} \quad (3.17)$$

$V_{ch}$  est le volume d'air situé entre le piston et le milieu poreux, soit principalement dans la chambre amont. Pour que le second terme soit négligeable lors de la mesure de DTP du polyéthylène fritté, le volume de la chambre doit être inférieur à  $10^{-15} \text{ m}^3$ . C'est la raison pour laquelle nous avons adopté les mélanges eau/glycérine pour effectuer nos mesures. Cependant, il pourrait-être intéressant d'utiliser un disque piezo-électrique au plus proche du milieu poreux. Le volume d'air

comprimé se trouverait réduit à son plus strict nécessaire.

Des essais effectués avec de l'air et un microphone à électret nous ont bien confirmé l'effet de compressibilité décrit ci-dessus.

### 3.4 Résultats expérimentaux et inversions

La fonction de transfert  $H_M(\omega)$  mesurée précédemment est vérifiée avant chaque mesure. Celle-ci est utilisée dorénavant pour déterminer la fonction de transfert hydrodynamique  $G(\omega)$ , comme nous l'avons fait dans le cadre du capillaire de diamètre  $1025 \mu\text{m}$ . Ces valeurs font l'objet d'une régression (log(module) et phase séparément), de manière à filtrer les mesures et augmenter le nombre de points pour l'inversion.

Nous présentons maintenant les résultats des mesures d'admittances, ainsi que les inversions de Fredholm correspondante. Ces dernières nécessitent de choisir une gamme de rayons et la dimension  $M$  de la matrice noyau, afin de composer l'espace des pulsations et des rayons. Rappelons que la procédure d'inversion de cette matrice complexe est celle décrite dans la partie théorique. On vérifie également que, pour chaque inversion, on ait bien  $[g(\omega_i, r_j)] \cdot [g(\omega_i, r_j)]^{-1} = [g(\omega_i, r_j)]^{-1} \cdot [g(\omega_i, r_j)] = \mathbb{I}_M$ . En pratique, tous les éléments sur la diagonale sont réels et valent 1, tandis que les autres sont complexes et leur module est de l'ordre de  $10^{-15}$  (fig. 3.26).

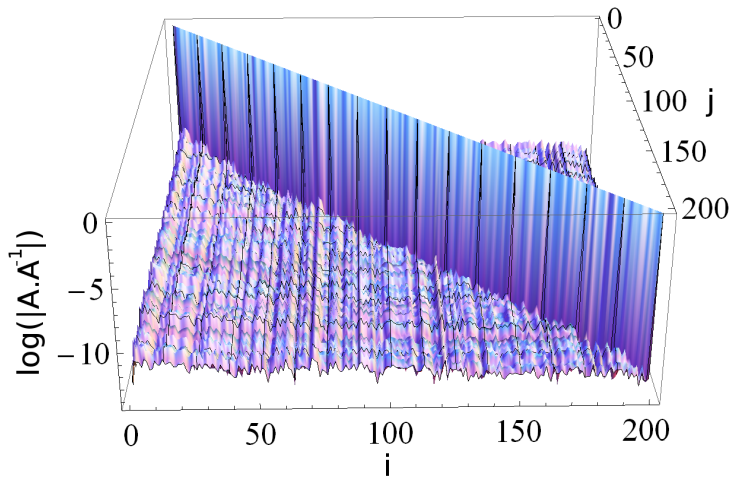


FIGURE 3.26 – Matrice identité obtenue par produit du noyau et de son inverse ( $A = [g(\omega_i, r_j)]$  sur la figure)

### 3.4.1 Distribution monomodale polydisperse

Les mesures de l'admittance sont présentées sur la figure 3.27. Etant donnée que les mesures sont très bruitées pour les raisons décrites en 3.3.2 et présentées sur la figure 3.21, un filtrage polynomial contraint de degré faible ( $N = 6$ ) a été utilisé pour le module et la phase. Cette contrainte consiste à imposer la valeur nulle et la tangence horizontale pour  $f = 0, 1$  Hz, soit une décade en deçà des données. Cette procédure nous permet d'extraire l'admittance du poreux modèle dans la gamme de fréquence correspondant aux rayons de la distribution. Ceux-ci s'étendent de  $550 \mu m$  à  $1100 \mu m$ . Nous utilisons maintenant la procédure d'inversion décrite en 3.1.2. La distribution inversée expérimentalement (fig. 3.28), obtenue par la formule 3.12, semble être en bon accord avec celle mesurée optiquement (fig. 2.25). Le nombre de points choisis ne semble pas trop affecter cette inversion. Néanmoins, le bruit est plus faible lorsque la dimension de la matrice est faible.

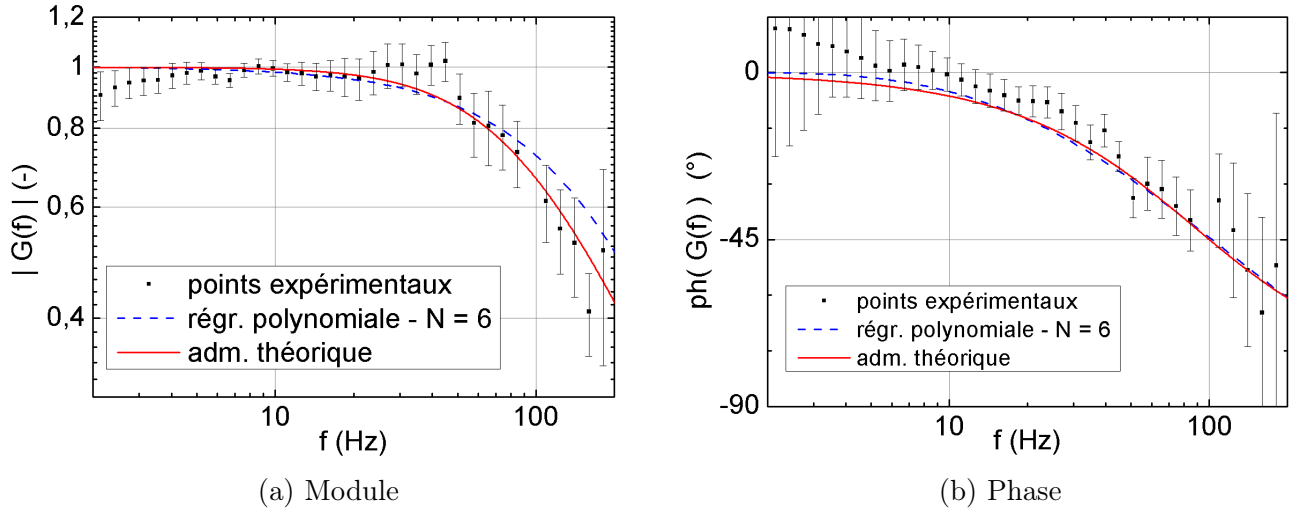


FIGURE 3.27 – Admittance mesurée de la distribution monomodale polydisperse



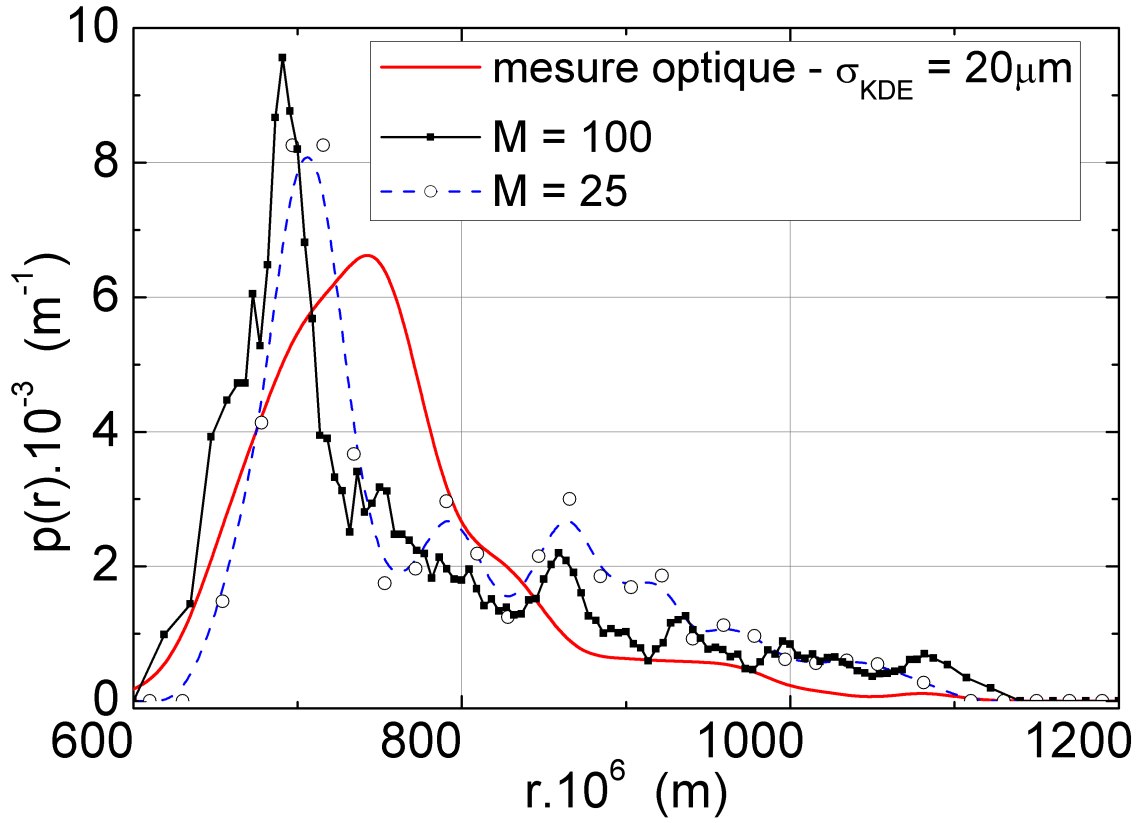


FIGURE 3.28 – Distribution monomodale polydisperse, inversée numériquement

### 3.4.2 Distribution bimodale polydisperse

Comme précédemment, les mesures sont présentées sur la figure 3.29. La tangente horizontale pour le module et la valeur de la phase pour  $f = 0,1$  Hz sont imposées. La gamme de rayons scriptée s'étend de 120 à 1200  $\mu m$ . Suivant la même procédure d'inversion que précédemment, les distributions inversées permettent de retrouver la distribution mesurée optiquement (fig. 2.26). Les raisons des erreurs de mesures portées sur les figures 3.29-a et b trouvent leurs justifications comme expliquée ci-dessus.

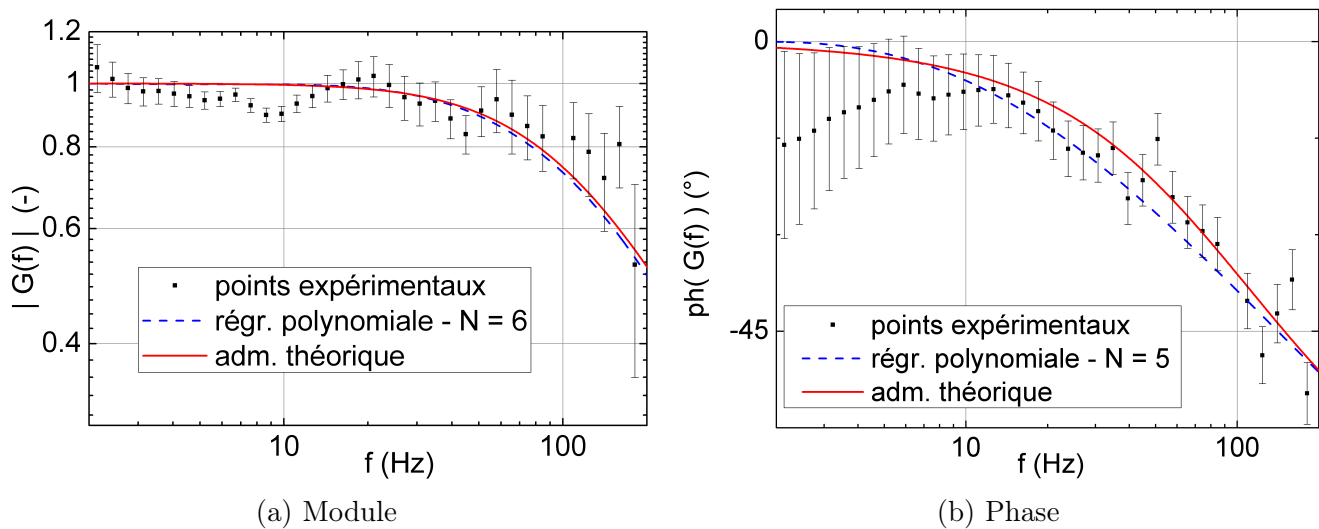


FIGURE 3.29 – Admittance mesurée de la distribution bimodale polydisperse

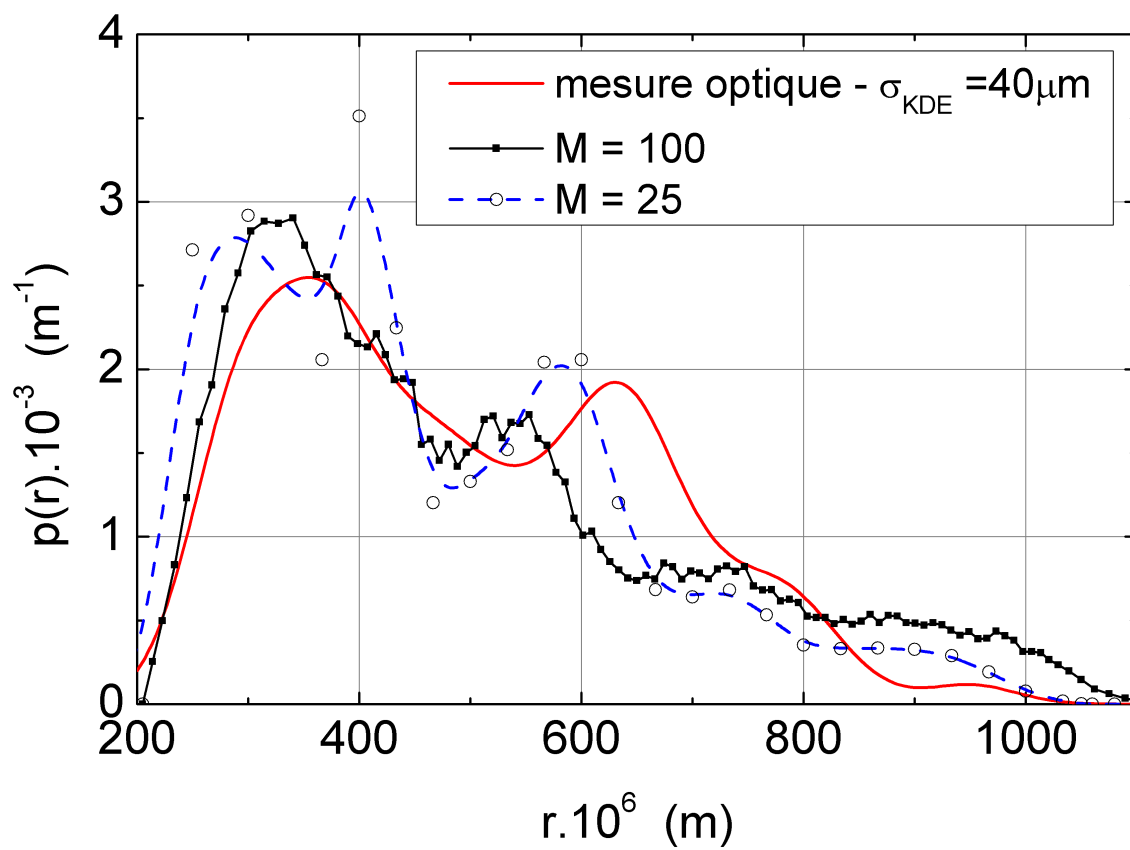


FIGURE 3.30 – Distribution bimodale polydisperse, inversée numériquement

### 3.4.3 Polyéthylène fritté

Pour le polyéthylène fritté, nous avons procédé en deux étapes. L'utilisation d'un mélange d'eau et de glycérine à 75% permet de détecter des pores de rayons compris entre 155 et 2185  $\mu m$ , et de l'eau pure entre 30 et 400  $\mu m$ . L'admittance mesurée est donc présentée en fonction d'une fréquence ramenée à celle que serait la mesure si elle avait été effectuée avec de l'eau uniquement :  $f^+ = f \frac{\nu_{eau}}{\nu}$  (cf. fig. 3.31-a et -b ). La gamme des rayons scriptée s'étend donc de 30 à 2185  $\mu m$ , et la matrice noyau est construite avec la viscosité cinématique de l'eau.

Pour réduire le bruit important qui entache ces mesures, nous avons procédé à un filtrage du module et de la phase par des polynômes de degrés 5. Dans le cas du module moins bruité que la phase, nous avons pris en compte l'ensemble des points. En revanche, pour la phase, comme celle-ci est très décalée au hautes fréquences à cause de la fonction de transfert du capteur de pression, nous n'avons pris en compte que les points compris entre 4 et 15 Hz, afin de ne pas introduire une grande distortion.

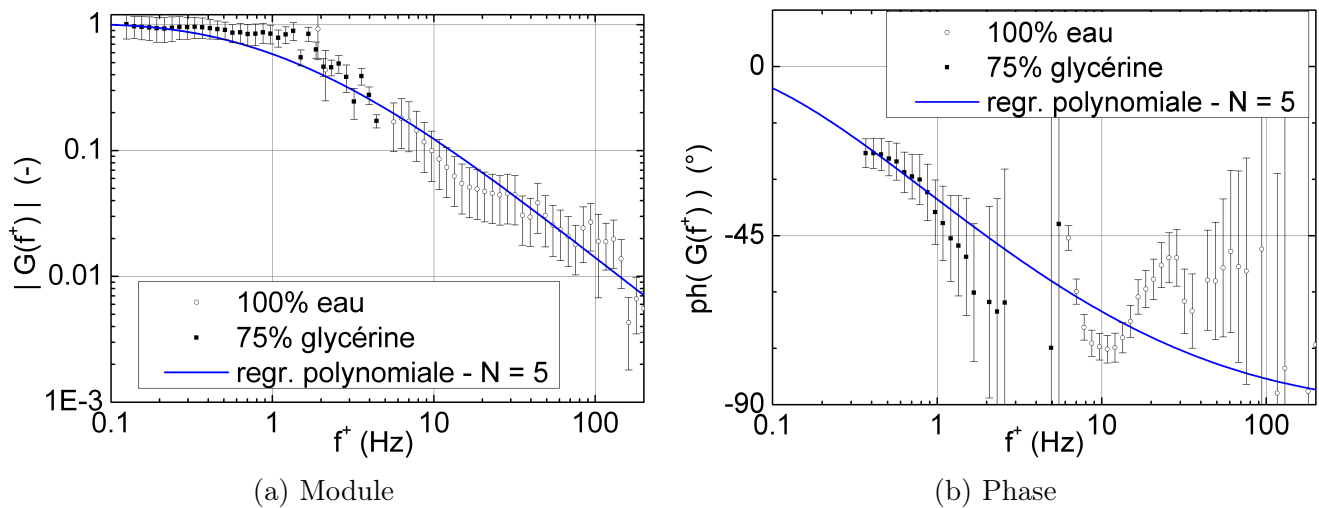


FIGURE 3.31 – admittance complexe du polyéthylène fritté

Bien que la figure 3.32 semble montrer une concordance satisfaisante entre notre approche et la porosimétrie au mercure, nous tenons à signaler que nos résultats sont à considérer avec les plus hautes précautions du fait de la faiblesse du rapport signal/bruit, des différents artefacts expérimentaux et du traitement des données effectué. La littérature montre d'ailleurs que les différentes techniques de caractérisation donnent rarement des résultats très proches. Nous recommandons

d'effectuer une étude de sensibilité, particulièrement de la phase sur la solution, et d'autres campagnes de mesures plus précises avant de comparer les résultats obtenus par cette technique et les techniques classiques.

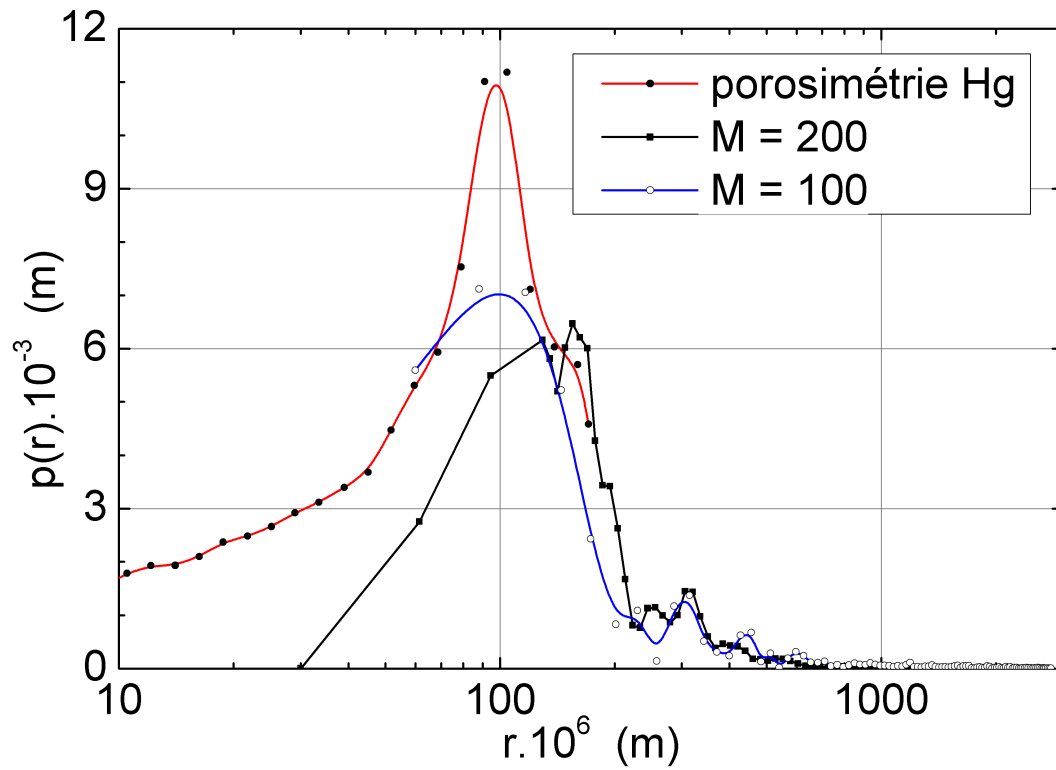


FIGURE 3.32 – Distribution du polyéthylène fritté, inversée numériquement

## 3.5 Conclusion

Les admittances de milieux poreux modèles ont été mesurées à l'aide de deux montages mécaniques, pour deux gammes de fréquences distinctes. Cependant, nous n'avons retenu que le système "pot vibrant" qui permet de générer des fréquences suffisamment élevées pour scanner des petits pores, comme ceux dont nous disposons. Le meilleur moyen de mesure du déplacement du piston est finalement optique, grâce à son temps de réponse extrêmement court. Les fonctions de transfert du capteur de pression différentiel et celles liées aux tuyaux des prises de pression s'avèrent être les plus pénalisantes, car elles interviennent directement dans la fonction de transfert nécessaire à la détermination de la fonction hydrodynamique à partir des mesures expérimentales directes. La détermination précise de cette fonction de transfert nous a permis de déterminer l'admittance des milieux poreux modèles et d'en déduire correctement par inversion les distributions de taille de pores de ces milieux. Par conséquent, cette méthode peut être considérée comme valable, et pouvant être utilisée. Néanmoins, pour une comparaison des distributions de taille de pores obtenus pour des milieux poreux réels par cette méthode et par les autres méthodes classiques (porosimétrie au mercure, etc.), nous proposons d'améliorer le système de mesure de pression.

# Bibliographie

- [1] J. R. WOMERSLEY. Method for the calculation of velocity, rate of flow and viscous drag in arteries when the pressure gradient is known. *Journal of physiology*, 1955. pp 553-563.
- [2] R. COMOLET and J. BONNIN. *Mécanique expérimentale des fluides*. Dunod, 2003.
- [3] H. B. ATABEK and C. C. CHANG. Oscillatory flow near the entry of an circular tube. *Z. A. M. P.*, 1961. pp 185-201.
- [4] A. BEN RICHOU. *Etudes numériques et expérimentale du comportement héréditaire du couple hydrodynamique subit par une sphère placée axialement dans un cylindre en rotation non uniforme de Stokes*. PhD thesis, Université de Hassan II, faculté des sciences Ben M'sik de Casablanca, 1995.
- [5] J. F. HALE, D. A. Mc DONALD, and J. R. WOMERSLEY. Velocity profiles of scillating arterial flow, with some calculations of viscous drag and the reynolds number. *Journal of physiology*, 1955. pp 629-640.
- [6] M. OHMI and M. IGUCHI. Critical reynolds number in an oscillating pipe flow. *Bulletin of the JSME*, 1982. pp 365-371.
- [7] J. MAX. *Méthodes et techniques de traitement du signal, et applications aux mesures physiques*. Masson, 1996. 5<sup>ème</sup> édition.
- [8] W. SOEDEL. *Vibrations of shells and plates*. Marcel Dekker, Inc., 2005.



# Conclusion générale

Par cette étude, nous avons pu vérifier et confirmer expérimentalement la validité et la faisabilité de deux méthodes innovantes, permettant de déterminer la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux. Pour cela, nous avons utilisé l'analyse théorique basée sur le modèle du faisceau de capillaires polydisperses, à l'instar des autres méthodes utilisant l'intrusion du mercure, l'adsorption isotherme ou la thermoporosimétrie.

Dans un premier temps, nous avons utilisé un fluide à seuil qui a la particularité de ne s'écouler que sous une contrainte seuil de cisaillement dépendant de la nature du fluide et des conditions thermodynamiques. Ceci nous a permis de développer une technique basée sur la mesure du débit d'un tel fluide traversant un milieu poreux en fonction de gradients de pression imposés. Elle permet de balayer le champ de rayons des capillaires percolants constituant le milieu poreux. L'emploi d'un fluide à seuil de type Herschel-Bulkley (mayonnaise) nous a permis de retrouver la distribution initiale choisie au préalable pour construire notre faisceau de capillaires modèle. Le succès et la précision de ces mesures sont corrélés à l'ensemble des éléments de mesure et au montage que nous avons conçu et mis au point. Nos résultats préliminaires sur un milieu poreux réel (fritté) confirment la validité de cette méthode expérimentale inverse, qui peut être dorénavant appliquée à des milieux poreux plus complexes.

La seconde technique utilise la fonction de transfert hydrodynamique d'un milieu poreux, mesurée à partir de la réponse en débit à une excitation harmonique du gradient de pression. Comme la fréquence est reliée aux rayons des pores par le biais de l'épaisseur de la couche limite, l'admittance complexe permet de retrouver la distribution de taille de pores par la résolution numérique



du problème inverse associé. Le développement d'une technique de mesure utilisant un pot vibrant et l'usage de capteurs de pression dynamique, nous a permis de déterminer les différentes fonctions de transfert de la chaîne d'acquisition, et par conséquent celle du milieu poreux. La mesure de cette admittance a été effectuée à l'aide d'un analyseur de fonctions de transferts. Ce montage nous a permis d'obtenir des résultats suffisamment précis pour confirmer la validité de cette deuxième technique, dont l'amélioration pourrait nous permettre de mesurer de très petites tailles de pores.

Ces deux méthodes dont les nombreux avantages viennent concurrencer les méthodes classiques basées sur l'intrusion du mercure, l'adsorption isotherme et la thermoporosimétrie, peuvent être transférées à l'industrie.

# Annexe A

## Traitement statistique des données

Cette annexe décrit les hypothèses émises et la procédure suivie pour le calcul des incertitudes de mesure. Nous nous appuyons sur les recommandations du JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology)

### A.1 Calcul d'incertitude-type composée

Une mesurande  $Y(X_i)$  dépendant de  $p$  variables  $X_i$  ( $i \in [1, p]$ ) est déterminée avec une incertitude  $\delta Y$ , dont la valeur dépend elle-même des incertitudes  $\delta X_i$ . Si les variables  $X_i$  sont indépendantes et suivent des lois normales d'écart types  $\sigma_{X_i}$ , alors  $Y$  suit une loi normale de paramètres :

$$\begin{cases} \bar{Y} &= f(\bar{X}_i) \\ (\sigma_Y)^2 &= \sum_{i=1}^p \left( \frac{\partial f(X_i)}{\partial X_i} \right)^2 \cdot (\sigma_{X_i})^2 \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

La notation  $Y \pm \delta Y$  n'a alors de sens que si l'on précise à quel niveau  $\delta Y$  est annoncé, c'est-à-dire combien d'écart types  $\sigma_Y$  sont inclus dans un intervalle de largeur  $2.\delta Y$ . Selon ces hypothèses,  $\delta Y$  est une erreur de type A. Cependant, nos mesures proviennent de sources différentes (spécifications de fabricant, mesures antérieures, données bibliographiques) et sont de format différent ; ce sont des erreurs de type B. Pour les ramener à des lois normales, nous utilisons les correspondances suivantes :

- Lorsque  $\delta X_i$  est annoncé au niveau de  $C$  écart types, alors  $\sigma_{X_i} = \frac{\delta X_i}{C}$ .

- Lorsque nous ne disposons que d'un intervalle  $X_i \pm \delta_{X_i}$ , nous supposons que la mesure suit une loi normale centrée sur la mesure et que  $\delta_{X_i}$  est annoncé au niveau de trois écart-types.

## A.2 Interpolations et filtres

Nous utilisons deux types d'interpolation. L'étalonnage d'un capteur se fait dans sa partie linéaire, sur l'intervalle de sa pleine échelle. De même, l'inversion d'une expérience d'injection ou d'oscillation nécessite une interpolation à l'échelle de toute la gamme de rayons. En revanche, le lissage d'une grandeur en fonction du temps avant le calcul d'une dérivée - typiquement la masse pour connaître le débit - avec un filtre glissant ne requiert qu'une partie du jeu de donnée. Ce dernier est corrélé à la constante de temps du filtre. Ce sont dans les deux cas des interpolations polynomiales que nous réalisons au sens des moindres carrés parallèlement à l'axe des ordonnées. Le problème classique revient à minimiser  $\epsilon^2$ , défini par  $\epsilon^2 = \sum_{k=1}^M (f(X_k) - Y_k)^2$ , où  $(X_k, Y_k)$  sont les couples de points expérimentaux, M le nombre de points expérimentaux sur l'intervalle filtré,  $f(x) = \sum_{i=0}^N a_i \cdot x^i$  la fonction d'interpolation et N l'ordre d'interpolation. Minimiser  $\epsilon^2$  revient à déterminer les coefficients  $a_i$  tels que  $\frac{\partial \epsilon^2}{\partial a_i} = 0$ . En notant  $[X_{a,b}] = (X_a)^b$ , et pour  $0 \leq i \leq N$  et  $1 \leq j \leq M$ , la solution optimale est :

$$\{a_i\} = ([X_{j,i}] \cdot [X_{i,j}])^{-1} \cdot [X_{j,i}] \cdot \{Y_j\} \quad (\text{A.2})$$

### A.2.1 Erreur sur les coefficients et la valeur filtrée

La connaissance des coefficients  $a_i$  permet de calculer la valeur filtrée  $\bar{Y}(x)$ . Cependant, les points expérimentaux sont entâchés d'une erreur qui se reporte sur les coefficients puis sur la valeur filtrée. On a donc avec les notations précédentes :

$$(\sigma_{a_i})^2 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial a_i}{\partial X_k} \right)^2 \cdot (\sigma_{X_k})^2 + \left( \frac{\partial a_i}{\partial Y_k} \right)^2 \cdot (\sigma_{Y_k})^2 \quad (\text{A.3})$$

Si ce calcul peut paraître fastidieux, il se programme avec un logiciel de calcul numérique comme Mathematica. Chaque coordonnée expérimentale est remplacée tour à tour par une variable dérivée

en maintenant les autres coordonnées à leurs valeurs nominales. Enfin, nous avons :

$$(\sigma_{\bar{Y}(x)})^2 = \sum_{i=0}^N x^{2j} \cdot (\sigma_{a_i})^2 \quad (\text{A.4})$$

## A.2.2 Filtre de Savitzky-Golay

Le filtre de Savitzky-Golay est un filtre passe bas, basé sur une interpolation polynomiale d'un ensemble limité de points expérimentaux, échantillonnés à pas constant. La fenêtre de filtrage est l'ensemble des points expérimentaux dont l'abscisse est comprise entre  $x - mT_{ech}$  et  $x + mT_{ech}$ , où  $x$  est l'abscisse du point dont la valeur interpolée est recherchée,  $2mT_{ech}$  la largeur de la fenêtre du filtrage,  $T_{ech}$  la période d'échantillonnage, et  $m$  un entier positif.

Une matrice dépendant uniquement de la position relative par rapport à  $x$  des  $2m$  points appartenant à la fenêtre permet de calculer la valeur filtrée  $\bar{Y}(x)$  de l'ordonnée correspondante à l'abscisse  $x$ . En effet,  $\bar{Y}(X_k) = [X_{i,j}] \cdot \{a_i\} = [H] \cdot \{Y_k\}$ , où  $\{X_k\}$  est le vecteur contenant les ordonnées des points contenus dans la fenêtre,  $[H]$  est appelée la "matrice chapeau". Le filtrage local nécessite suffisamment de points par rapport à l'ordre d'interpolation afin de ne pas introduire de bruit supplémentaire ( $>50$ , cf. fig. A.2 pour un filtre d'ordre 2 par exemple).

Le fait de conserver pour tout le signal un pas d'échantillonnage constant permet de ne calculer la matrice  $[H]$  qu'une seule fois. Il est particulièrement adapté au traitement de nos données, car il permet de calculer la dérivée en  $x = X_k$  à partir des coefficients polynomiaux. De plus, il n'engendre aucun déphasage dans la première zone d'atténuation (puis  $+\pi$  par pic par la suite). Sa fréquence de coupure réduite est exprimée comme le ratio entre la largeur de la fenêtre et la période du signal à -3dB, pour différents ordres d'interpolation. Le graphique A.4 représente les fréquences de coupure pour les ordres inférieurs à 35, et le graphique A.6 les temps de réponse de ces filtres. Ce temps est pris comme le plus petit écart des intersections de la réponse avec la consigne d'un échelon unitaire (cf. figA.5). Pour plus de généralité, nous normalisons les temps de réponse  $T^+$  (resp. les fréquences  $\omega^+$ ) par la largeur de la fenêtre (resp. l'inverse de la largeur de la fenêtre). Les discontinuités observables proviennent du fait qu'il est nécessaire de plafonner à l'entier impair immédiatement supérieur le nombre d'échantillons de la fenêtre ( $2m + 1$ ).

Notons enfin qu'effectuer une régression par un polynôme sur un ensemble de  $M$  points fixes revient à filtrer ce signal dans une seule fenêtre. Les caractéristiques du signal filtré sont alors celles pour  $2m = M$  à l'ordre de du polynôme.

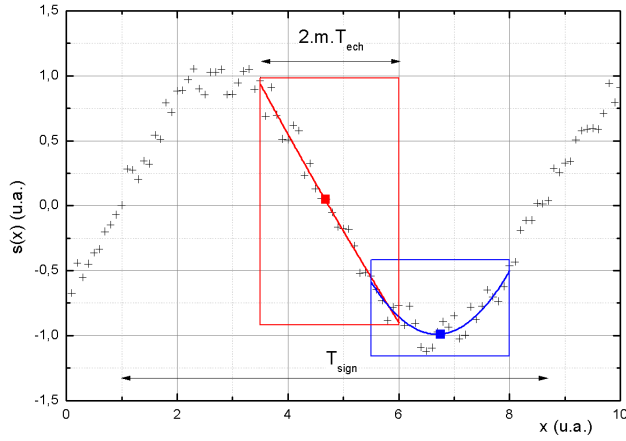


FIGURE A.1 – Principe d'interpolation par un polynôme glissant

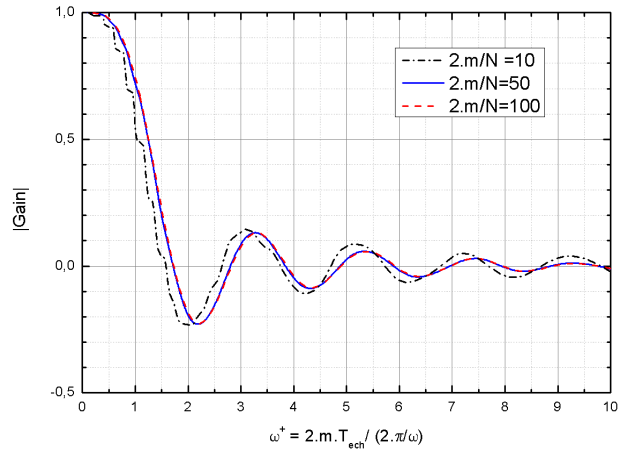


FIGURE A.2 – Influence du pas d'échantillonnage sur le signal de sortie, à largeur de fenêtre  $2mT_{ech}$  constant

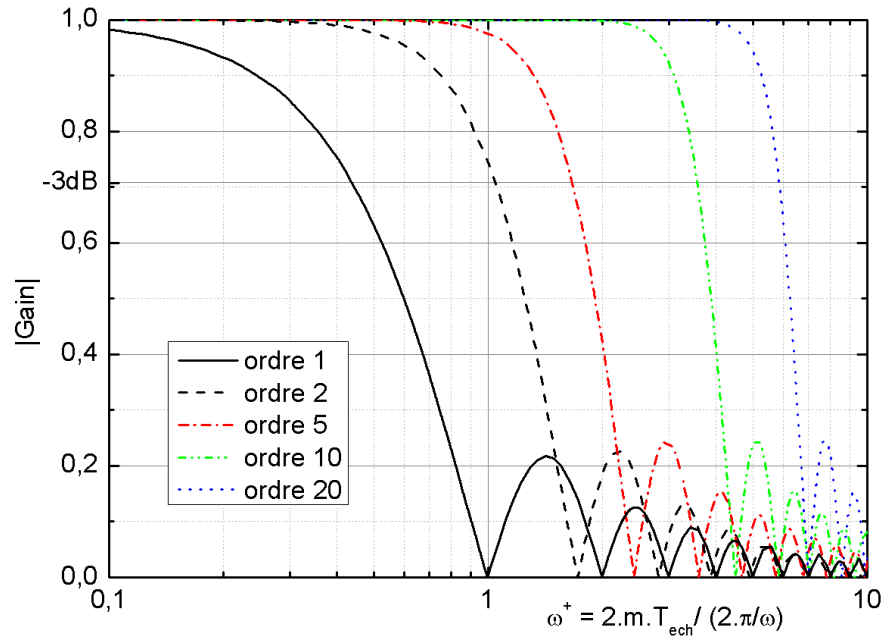


FIGURE A.3 – Gain d'un filtre Savitzky-Golay d'ordres différents en fonction de la fréquence réduite

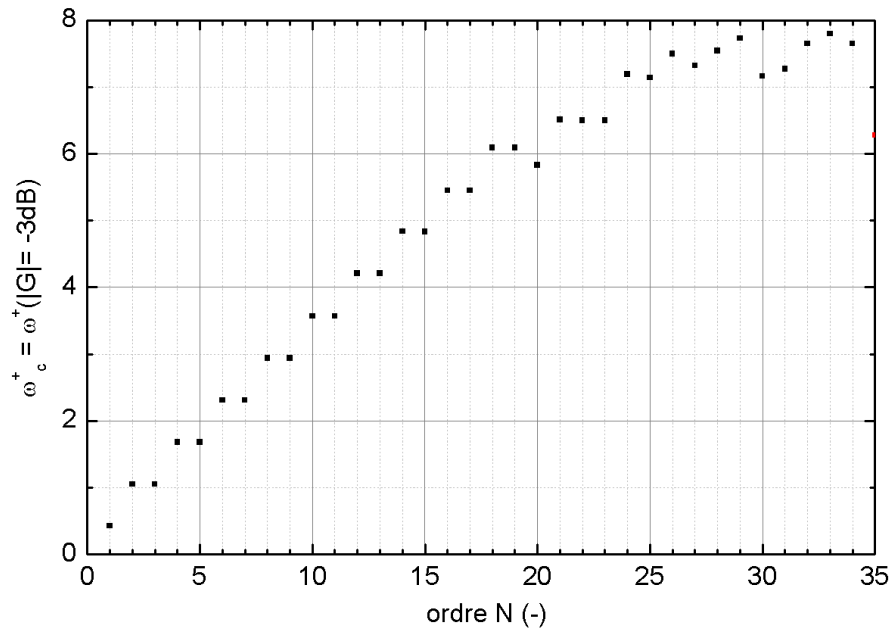


FIGURE A.4 – Fréquence de coupure réduite  $\omega_c^+$  (à -3dB) d'un filtre de Savitzky-Golay en fonction de l'ordre d'interpolation  $N$

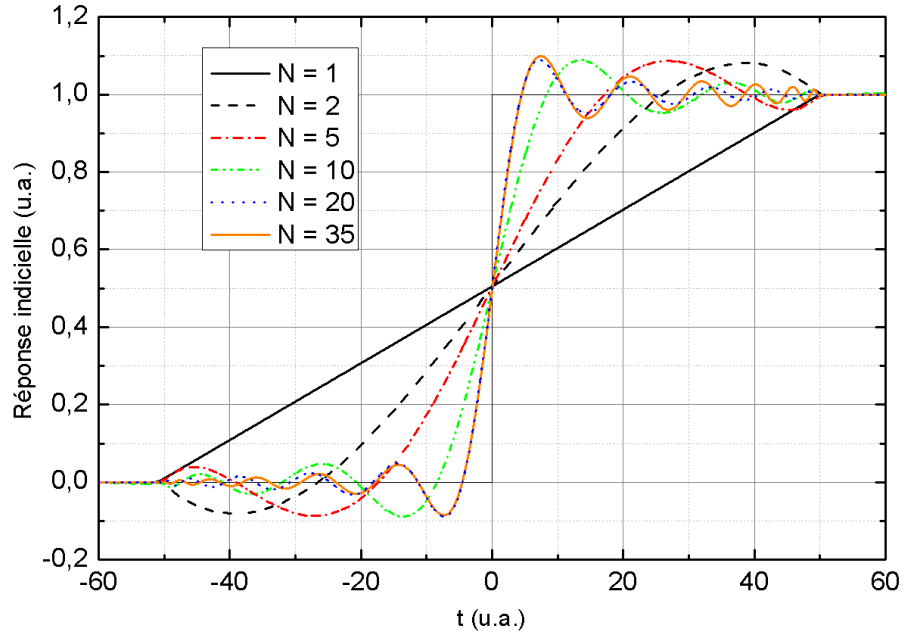


FIGURE A.5 – Réponse indicielle d'un filtre Savitzky-Golay d'ordres différents pour une largeur de fenêtre  $2m.T_{ech}$  constante (ici 100s)

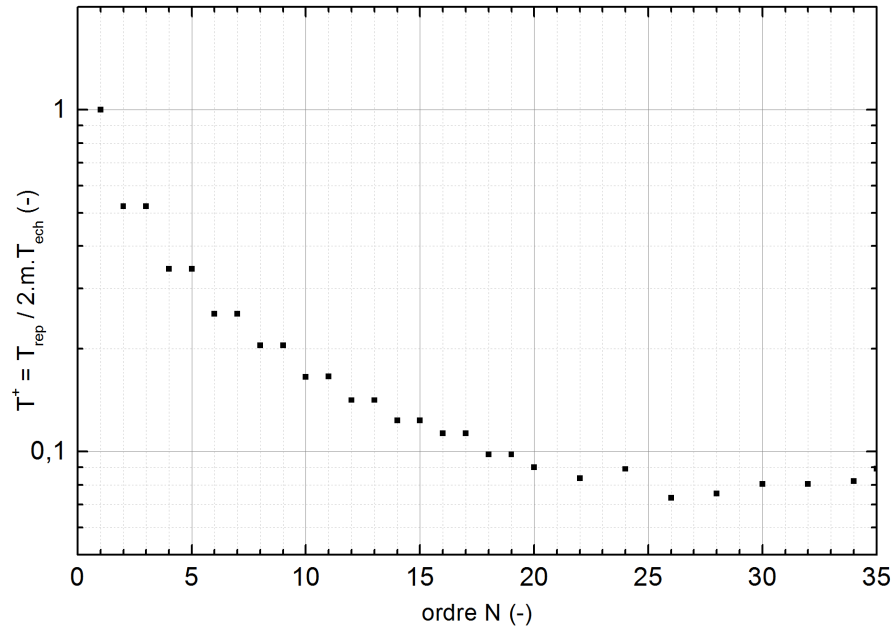


FIGURE A.6 – Temps de réponse réduit  $T^+$  d'un filtre de Savitzky-Golay en fonction de l'ordre d'interpolation N

# Annexe B

## Estimation d'une densité de probabilité à partir de mesures discrètes

### B.1 Représentation en histogramme d'une distribution

Un histogramme décrit une distribution statistique par intervalles disjoints recouvrant toute la gamme d'observation de la variable distribuée. Chaque intervalle, ou classe, est représenté par une bande rectangulaire verticale dont l'aire est égale à la probabilité pour que la variable statistique prenne une valeur à l'intérieur de cet intervalle. Nous souhaitons représenter la distribution à partir d'individus  $X_k$  ( $k \in \{1, \dots, N\}$ ) obtenus par un tirage aléatoire de la variable distribuée  $x$ . Appelons  $B$  le nombre de bandes de l'histogramme,  $n_i$  le nombre d'individus contenus dans la classe  $i$  de largeur  $dx_i$ . On a  $n_i/N = P(x_i) = p(x_i).dx_i$ .

Le choix du nombre de classes ( $B$ ) influe sur la précision avec laquelle la densité de probabilité est décrite. C'est un problème statistique connu, bien qu'il n'existe aujourd'hui pas de solution idéale<sup>1</sup>. Des règles permettent d'estimer  $B$ , à condition d'émettre des hypothèses sur la forme de la distribution. La première approche est due à Sturges<sup>2</sup> : un histogramme de  $B$  bandes de largeur unitaire, contenant le nombre de combinaisons  $\binom{B-1}{i}$  dans la  $i$ -ème bande, repré-

---

1. D.W. SCOTT, Multivariate density estimation. Theory, practice, and visualisation (1992), John Wiley & Son, Inc.

2. H.A. STURGES, The choice of a class intervall (1926), Journal of the american statistical association



sente une distribution normale quand  $B$  tend vers l'infini. Le nombre total d'échantillons est alors

$$\sum_{i=0}^{B-1} \binom{B-1}{i} = 2^{B-1}, \text{ d'où la règle de Sturges :}$$

$$B = 1 + \ln_2(N) \quad (\text{B.1})$$

Puisque les données ne suivent pas nécessairement une loi normale, Doane<sup>3</sup> a proposé une correction de la règle de Sturges incluant le coefficient d'aplatissement de la distribution  $\beta_2 = m_4/m_2^2$  :  $B = 1 + \ln_2(N) + \ln_2(1 + \beta_2\sqrt{N/6})$ , où  $m_2$  et  $m_4$  représentent les moments d'ordre 2 et 4 de la distribution. Scott<sup>4</sup> a montré que l'erreur au sens des moindres carrés, générée par la représentation en histogramme d'une densité de probabilité  $p(x)$ , est minimisée lorsque la largeur  $h_i$  des classes centrées sur  $\bar{x}_i$  vaut :

$$h_i = \left[ \frac{p(\bar{x}_i)}{2C_i^2 N} \right]^{1/(1+2C_i)} \quad (\text{B.2})$$

La densité de probabilité est supposée être  $C_i$  - Lipschitzienne sur l'intervalle  $i$ . Si elle suit une loi normale,  $p(x_i)/2C_i^2 = 24\sqrt{\pi}\sigma^3$ . Freedman et Diaconis<sup>5</sup> ont étendu l'approche de Scott aux distributions quelconques en introduisant l'écart interquartile EIQ (différence entre le troisième et le premier quartile de l'échantillon), qui devient :

$$h = 2(EIQ)N^{-1/3} \quad (\text{B.3})$$

Enfin, Duda et Hart<sup>6</sup> ont suggéré de choisir  $B \approx \sqrt{N}$ , ce qui revient utiliser la règle de Scott pour  $C_i = 1/2$  uniquement. Elle est cependant très utilisée.

---

3. D.P. DOANE, Aesthetic frequency classifications (1976), The American statistician

4. D.W. SCOTT, On optimal and data-based histograms (1978), Biometrika

5. D. FREEDMAN, P. DIACONIS, On the histogram as a density estimator:  $L_2$  theory (1981), Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte Gebiete

6. R.O. DUDA, P. E. HART, Pattern classification and scene analysis (1973), John Wiley & Son, Inc.

## B.2 Estimation de densités par noyau

Pour rendre ces distributions continues, on calcule le produit de convolution de chaque individu  $\delta(x - X_k)$  avec un noyau  $K(x, \{C_j\})$  ("kernel" en anglais, d'où le nom "kernel density estimation": KDE), qui représente lui-même une densité de probabilité :

$$p(x) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N K(x - X_k, \{C_j\}) \quad (\text{B.4})$$

L'ensemble de constantes  $\{C_j\}$  est nécessaire pour décrire la forme du noyau. Dans notre cas, nous avons choisi un kernel de type loi normale pour rendre notre densité de probabilité continue. L'écart type de cette loi dépend de la précision des mesures.



# Annexe C

## Dispositifs expérimentaux pour la méthode harmonique

### C.1 Dimensionnement du ressort de rappel

Une des conditions de fonctionnement du dispositif expérimental pour l'analyse harmonique en BF, est le contact permanent du piston sur la bielle, et de la bielle sur la came. On rappelle le schéma du montage sur la figure C.1. Si le contact bielle/came est assuré, celui entre le piston et la bielle l'est également. On recherchera donc à satisfaire le premier cas. Isolons le piston et la bielle, et établissons l'équilibre des forces agissant dessus (cf. fig. C.2) :

- Le piston est soumis aux efforts hydrodynamiques  $F_{hydro}$ , qui proviennent non seulement de la réponse du milieu poreux, mais aussi des pertes de charge liées au montage. Si l'on considère que les pressions s'appliquent uniformément sur la tête du piston, on a  $F_{hydro} = S_{piston} \cdot \sum \Delta P_i$ , avec :
  - $\Delta P_{poreux} = \frac{\tilde{Q}_V(\omega, t)}{G(\omega)} \cdot L_P$ , où  $\tilde{Q}_V(\omega, t)$  est le débit imposé par le piston,  $G(\omega)$  l'admittance complexe du milieu poreux, et  $L_P$  l'épaisseur du milieu poreux.
  - $\Delta P_{chambre} = 2 \cdot \frac{\tilde{Q}_V(\omega, t)}{g(\omega, r_{chambre})} \cdot L_{chambre}$ , où  $g(\omega, r_{chambre})$  désigne l'admittance complexe de la chambre, et  $r_{chambre}$  et  $L_{chambre}$  respectivement le rayon et la longueur de chaque chambre.
  - $\Delta P_{raccord} = \frac{\tilde{Q}_V(\omega, t)}{g(\omega, r_{raccord})} \cdot L_{raccord}$ , où  $g(\omega, r_{raccord})$  désigne l'admittance complexe du raccord entre la chambre en aval du MP et le réservoir de pression de référence, et  $r_{raccord}$  et

$L_{raccord}$  respectivement le rayon et la longueur de ce raccord.

- Il n'y a pas de terme statique comme la différence de hauteur de fluide entre la tête du piston et le réservoir, de manière à ne pas surcharger les actionneurs.
- Le ressort exerce une force de rappel de norme  $K.(x - x_0)$ , où  $K$  est la raideur recherchée, et  $x_0$  la longueur de précontrainte du ressort pour  $x = 0$ .
- La bielle exerce un effort sur le piston  $F_{BP}$  d'intensité égale et de sens opposé à celui du piston sur la bielle  $F_{PB}$ . Etant donné que la bielle a un très faible débattement ( $\theta < 1,3^\circ$ ), nous pouvons considérer que les directions sont toujours horizontales (selon  $\vec{e}_x$ ).
- La came n'exerce d'effort sur la bielle  $F_{CB}$  que si le contact est maintenu : c'est la condition que nous retenons pour résoudre ce problème.
- Les résultantes dynamiques sont  $m.\ddot{x}$  sur l'axe  $\vec{e}_x$  pour le piston, et  $I_{AZ}.\ddot{\theta}$  autour de l'axe  $\vec{e}_z$  pour la bielle.  $m$  est la masse du piston, et  $I_{AZ}$  le moment d'inertie de la bielle en  $A$  autour de  $\vec{e}_z$ . Le petit débattement nous permet d'écrire également que  $\ddot{\theta} = \ddot{x}/L_1$

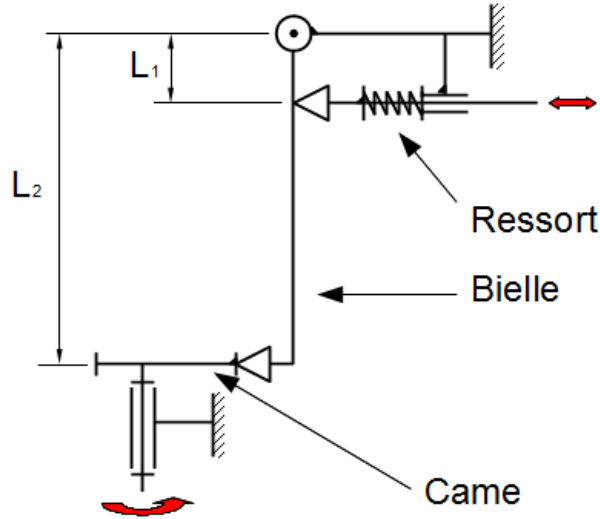


FIGURE C.1 – Schéma de principe de l'entraînement par came

En remarquant que l'on peut écrire le débit  $\tilde{Q}_V(\omega, t) = S_{piston}.\dot{x}(t)$  (avec  $x(t) \in \mathbb{C}$ ), et que les sollicitations sont de la forme  $x(t) = |x|.e^{j.\omega t}$ , on a, tous calculs faits :

$$K > \left| \frac{\omega^2 \left( m + \frac{I_{AZ}}{L_1^2} \right) - j.\omega.S_{piston}^2 \left( \frac{L_P}{G(\omega)} + 2.\frac{L_{chambre}}{g(\omega, r_{chambre})} + \frac{L_{raccord}}{g(\omega, r_{raccord})} \right)}{1 - x_0/|x|} \right| \quad (C.1)$$

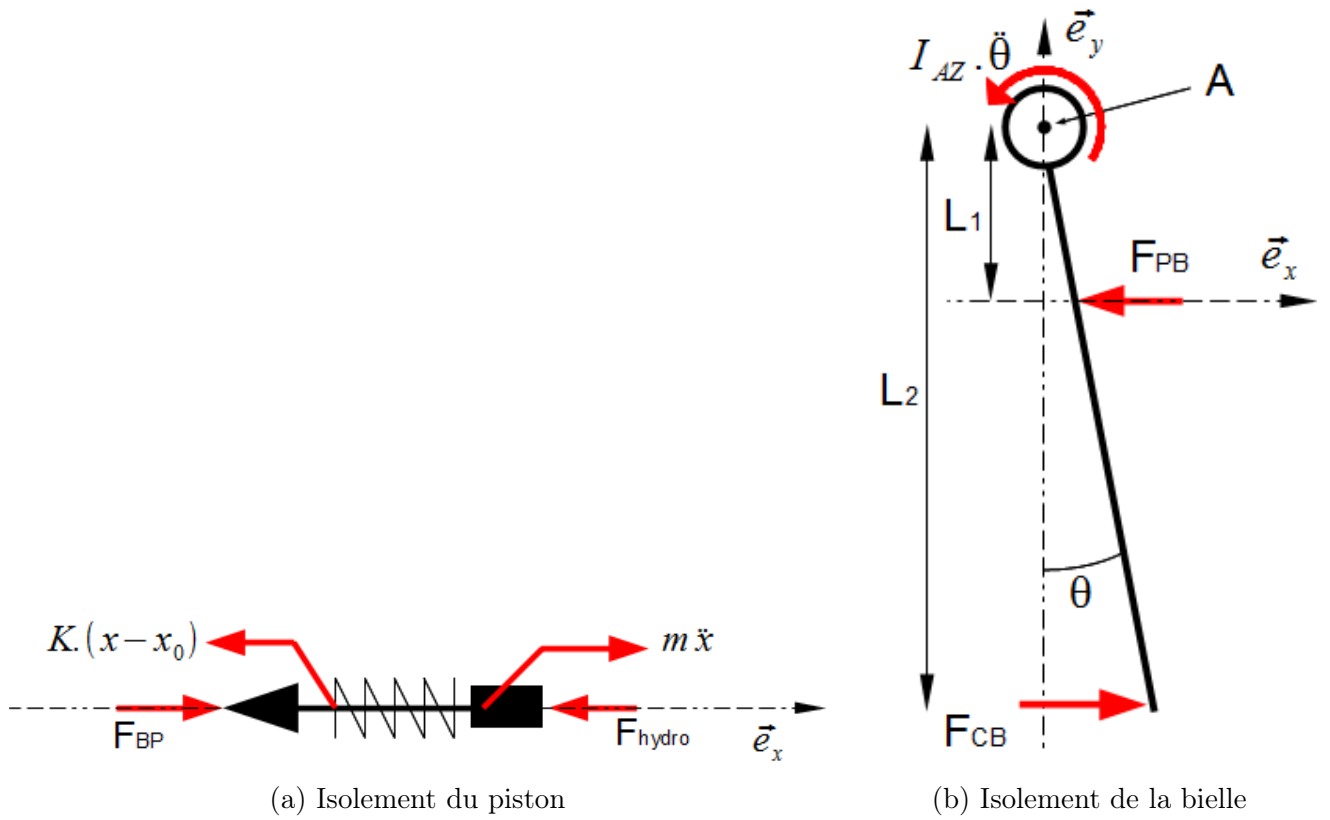


FIGURE C.2 – Bilan des efforts sur les pièces

Les valeurs numériques sont données dans le cas le plus défavorable, c'est à dire celui qui nécessite de maximiser  $K$ . Il est atteint lorsque le milieu poreux se résume à un capillaire unique du plus petit diamètre possible, à la plus haute fréquence d'excitation. Ce montage est utilisé avec de l'eau, et peut engendrer des fréquences jusqu'à 4 Hz (soit un rayon max mesurable de  $200 \mu m$ ). On obtient donc  $K > 33,5 \text{ N/mm}$ .

No.	Désignation	QTE
2	equerre	1
3	chapeau amont	1
6	piston D6_v2	1
7	adaptateur 1-4G_D10	1
8	tireFond D8	4
10	ecrou D8	16
11	plaqueGuidagePiston	1
12	pallier METC6-10-16	1
13	pallier METC10-16-8	1
14	ressort R203104	1
16	support axe bielle	1
17	bielle	1
18	axe bielle	1
19	vis sans fin W1-1	1
20	support axe excentrique	1
21	roulement d8D22b7	2
22	axe D8	1
23	engrenage droit D60	1
24	excentrique 30-3	1
26	deport contact bielle	1
27	entretoise d6D16L12	1
30	bride DCTH300_BF	1
31	DCTH300 tige	1
32	DCTH300 corps	1
33	vis CHC M6L12	1

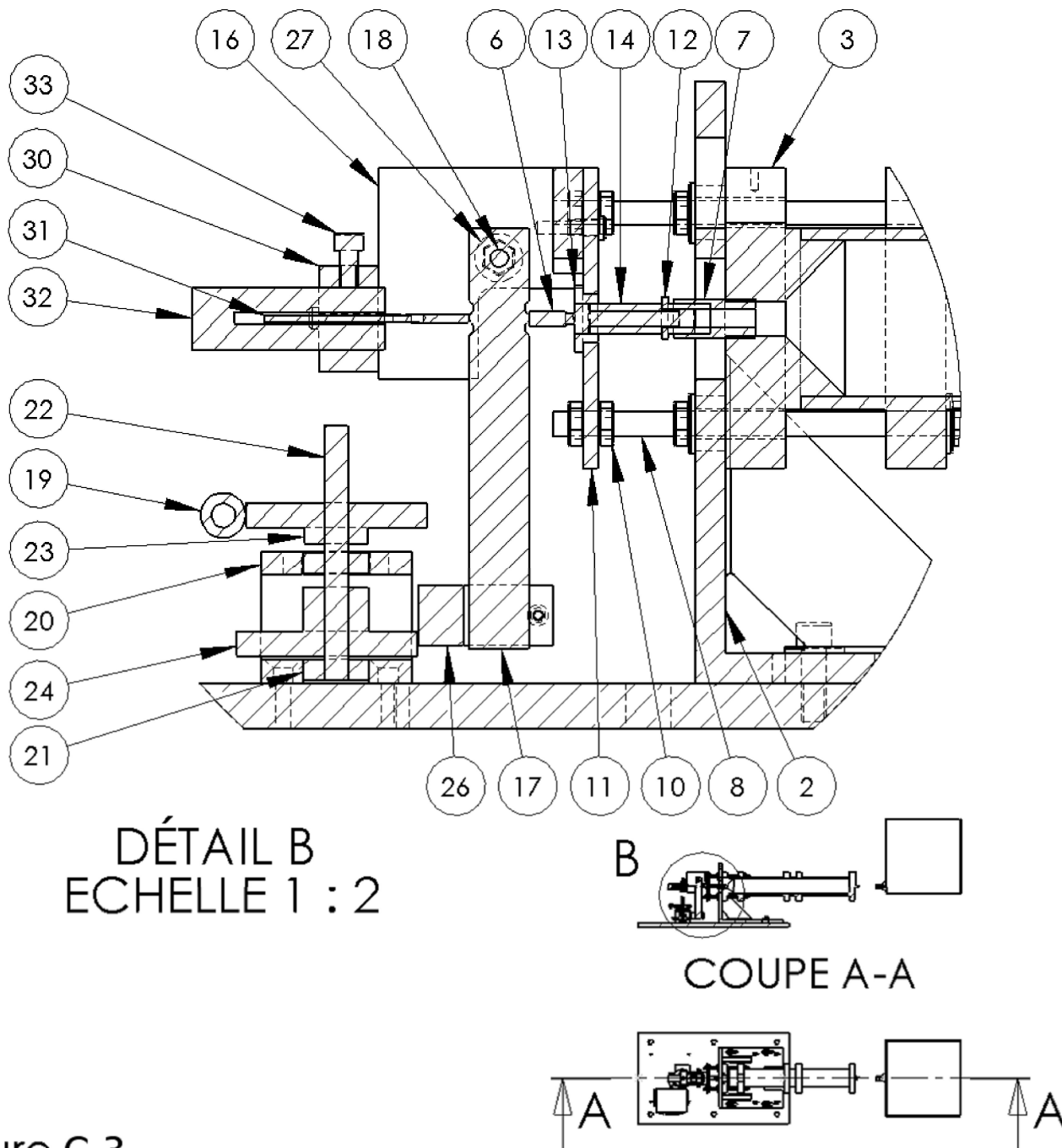
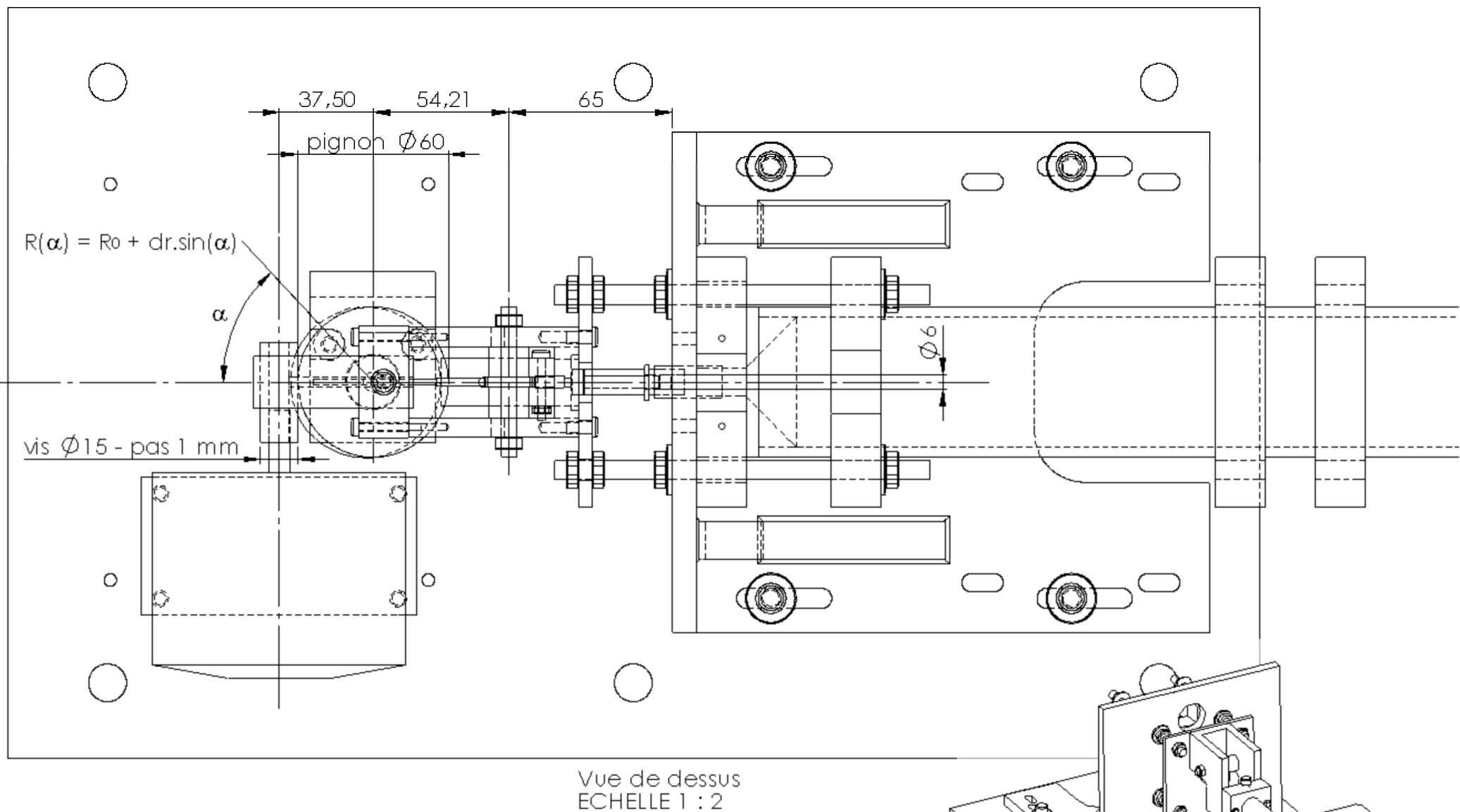


Figure C.3.

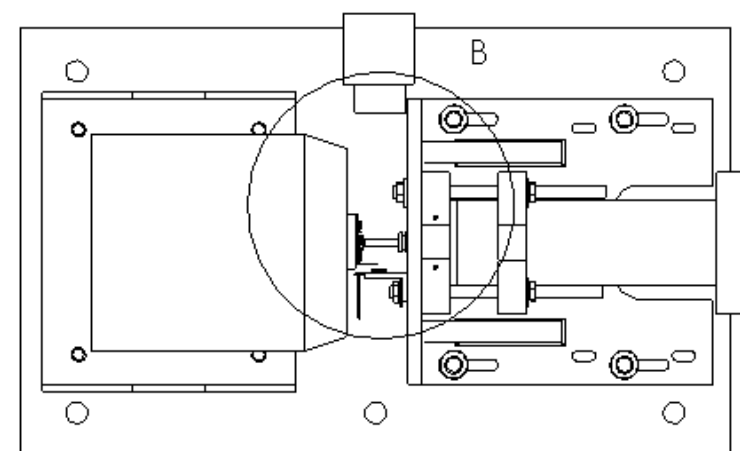
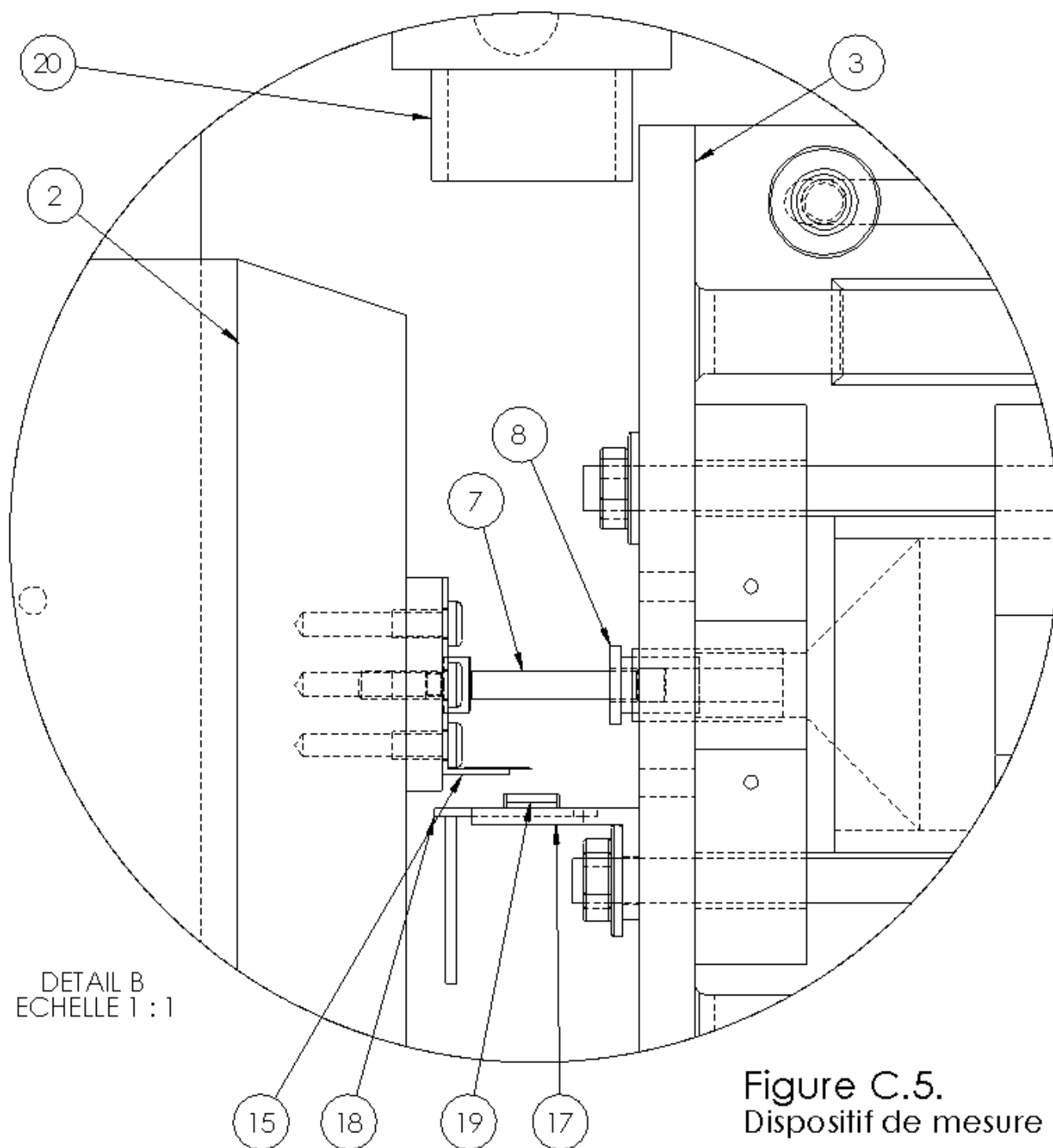
Dispositif expérimental BF - transformation du mouvement et piston



**Figure C.4.a**  
Dispositif expérimental BF -  
Vue générale, cotes fonctionnelles







Vue de dessus  
ECHELLE 1 : 5

2	Pot vibrant
3	Equerre
7	Piston
8	Chemise
15	Lame de rasoir + support
17	Support photodiode
18	Circuit photodiode
19	Photodiode
20	Lampe

Figure C.5.  
Dispositif de mesure optique du déplacement du piston



# Annexe D

## Fonctionnement et étalonnage des capteurs

### D.1 Capteur de pression différentiel - DP103

#### D.1.1 Caractéristiques

##### a) Principe de fonctionnement

Les capteurs DP103 sont des capteurs dynamiques de pression différentielle (fig. D.1). Une membrane (A) sépare deux cavités (B) remplies du fluide entre lesquelles la différence de pression souhaite être connue. La membrane se déforme élastiquement et subit une flèche directement proportionnelle à la différence de pression exercée. La membrane, constituant un induit, modifie l'impédance de deux bobines (C), lors de sa déformation. L'étendue de la gamme de mesure varie avec le type de membrane installée (tableau D.1). L'erreur relative étant d'autant plus grande que la mesure est petite, nous tâchons de ne pas utiliser le capteur en dessous d'une valeur correspondant à 90 % de sa pleine échelle. La répétition de l'étalonnage à divers intervalles de temps ont démontré l'absence de déviation sensible sur les paramètres d'étalonnage. De plus, le zéro est toujours vérifié avant une mesure réelle. La pression évoluant de manière quasi-stationnaire dans le réservoir, la réponse dynamique du capteur n'est pas sollicitée.

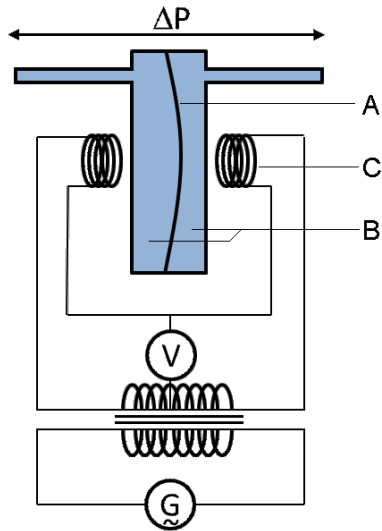


FIGURE D.1 – Schéma du capteur DP103

Dénomination capteur + membrane	Etendue de gamme (Hauteur d'eau en cm)
DP103-10	$\pm 0,88$
DP103-20	$\pm 8,8$
DP103-30	$\pm 88$
DP103-40	$\pm 880$

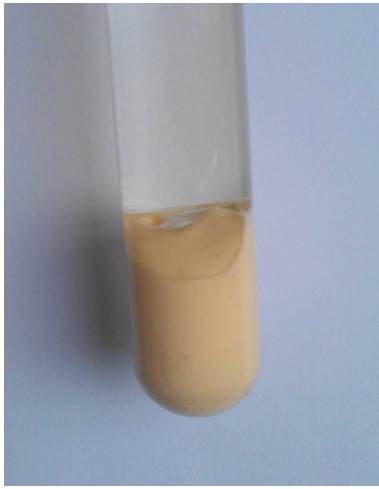
TABLE D.1 – Étendues des gammes de mesure des capteurs DP103

## b) Implantation dans le montage

Le capteur est placé verticalement dans son enceinte, et non horizontalement, de manière à ce que le poids propre de la membrane n'influe pas sur la déflexion mesurée. Ceci est particulièrement vrai pour les membranes qui ont une étendue de mesure inférieure à 10cmCE.

Les cavités sont remplies soit directement du fluide qui subit les différences de pression si le contact ne les détériore pas, soit avec un fluide non miscible mais qui permet d'assurer la continuité de la pression. Un test en tube à essai est alors nécessaire pour démontrer l'absence de diffusion d'un fluide dans l'autre. Les résultats présentés sur la figure D.2 sont sans équivoque et nous permettent "d'interfacer" la mayonnaise avec de l'huile. La moindre densité de cette dernière lui permet de rester au dessus durant toute la durée de la campagne d'expérience.

Les prises de pression sont implantées à 50 mm de part et d'autre de l'échantillon poreux. Leurs



(a) à l'état initial



(b) après 135 jours

FIGURE D.2 – Absence de diffusion de la mayonnaise dans l'huile

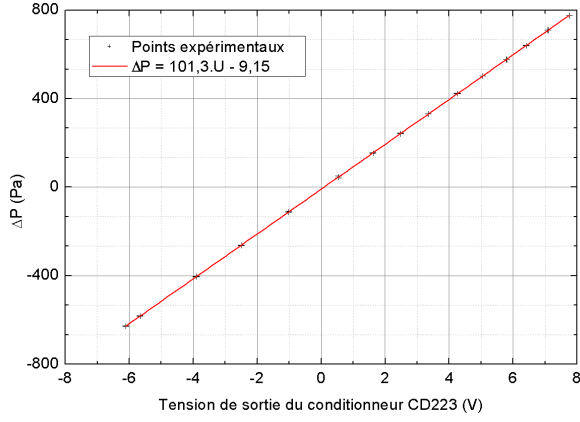
diamètres  $d$  doivent être inférieurs à une valeur limite telle que  $d/D = 78,6/Re^{0,71}$ , afin d'éviter les erreurs de mesure dues à la singularité que provoque le perçage dans la paroi. Le diamètre de la chambre est  $D=52$  mm et  $Re = 0,2$  au maximum, durant l'injection dans le polyéthylène fritté. La condition est donc largement respectée.

### D.1.2 Etalonnage statique

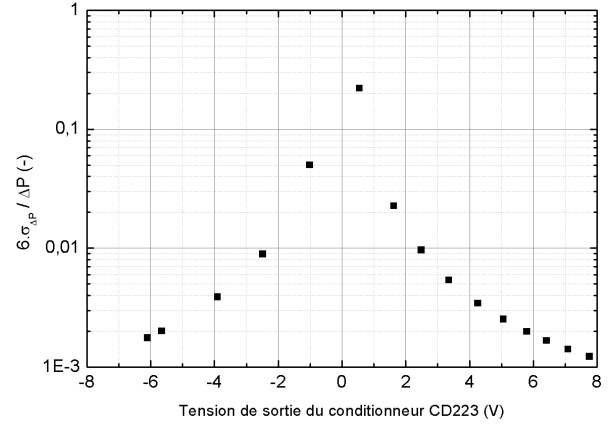
Nous réalisons un étalonnage statique à l'aide de deux colonnes d'eau de hauteurs différentes. L'étalonnage consiste à régler un zéro, puis un gain par canal du conditionneur de manière à obtenir  $\pm 10V$  à pleine échelle. Les cavités sont remplies d'un fluide newtonien - de l'eau ou de l'huile - à l'aide d'une seringue pour éviter le piégeage de bulles. Une vanne de court-circuit est ouverte afin d'obtenir un équilibre parfait et donc d'enregistrer le zéro. Par la suite, le court-circuit est fermé et les niveaux modifiés à l'aide d'un boy. La différence de pression hydrostatique ainsi appliquée vaut  $\Delta P = \rho g \Delta H$ , où  $\Delta H$  est l'écart de hauteur des ménisques de chaque colonne, mesuré au cathétomètre. Cette colonne verticale graduée a une résolution comprise entre 5 et 7  $\mu mCE$ . Tenant compte de l'erreur de visée, il est raisonnable d'estimer l'incertitude absolue de la visée à 0,1 mm. La masse volumique de l'eau est prise en référence dans [2] comme une fonction

1. C. RIBREAU, J.P. RENAUDEAUX, J. BEAUFONT, Pressions usuelles dans les fluides - Mise en oeuvre des mesures (2002), Techniques de l'ingénieur, vol. R2351

2. W. M. HAYNES, Handbook of Chemistry (2001), CRC press, 81<sup>ème</sup> édition



(a) Régression linéaire et barres d'erreur



(b) Erreur relative  $\sigma_{\Delta P}/\Delta P$  probablement commise lors de l'utilisation du capteur

FIGURE D.3 – Exemple de courbe d'étalonnage du capteur DP103-30

de la température, et celle de l'huile employée est mesurée à l'aide d'un pycnomètre. La valeur obtenue est  $981,1 \pm 0,3 \text{ kg/m}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ .

L'erreur de la réponse en tension de sortie du conditionneur donnée par le constructeur est de  $\pm 0,25\%$  de la pleine échelle, soit 25 mV pour une pleine échelle de  $\pm 10 \text{ V}$ . Cet intervalle inclut l'erreur de linéarité, d'hystérésis et de répétabilité.

Les points acquis font l'objet d'une régression linéaire au sens des moindres carrés (cf. fig. D.3). On a alors  $\Delta P = \rho g \Delta H = a_0 + a_1 \cdot U$ . Si  $a_0$  n'est pas nul, un potentiomètre permet de décaler la tension de sortie à  $U - U_0 = 0 \pm 0,2 \text{ mV}$ . Avec les notations décrites en annexe A, on a pour l'étalonnage:

$$\begin{cases} \sigma_{a_0} &= a_1 \cdot \sigma_{(U-U_0)} \\ (\sigma_{a_1})^2 &= \left(\frac{g\Delta H}{U}\right)^2 \cdot (\sigma_\rho)^2 + \left(\frac{\rho g}{U}\right)^2 \cdot (\sigma_{\Delta H})^2 + \left(\frac{(-1)}{U}\right)^2 \cdot (\sigma_{a_0})^2 + \left(\frac{a_0 - \rho g \Delta H}{U^2}\right)^2 \cdot (\sigma_U)^2 \end{cases}$$

puis en utilisation courante :

$$(\sigma_{\Delta P})^2 = (\sigma_{a_0})^2 + U^2 \cdot (\sigma_{a_1})^2 + a_1^2 \cdot (\sigma_U)^2 \quad (\text{D.1})$$

## D.2 Balance de précision

Nous disposons d'une balance de précision Kern PLJ360-3NM dont l'incertitude de mesure après 4 secondes de stabilisation est de  $\pm 2$  mg au niveau de trois écarts types. Elle dispose d'une masse interne pour un ajustage automatique, servant à compenser les variations de température. Nous l'utilisons cependant en continu par l'interface RS232, à une fréquence d'acquisition de 1 Hz environ. La balance atténue donc les fluctuations hautes fréquences et présente un retard inférieur à 4 secondes mais du même ordre de grandeur. Ce détail n'est pas pénalisant, étant donné que nous employons à posteriori un filtre de Savitzky-Golay d'ordre 2 avec une constante de temps de 15,6 secondes. L'incertitude en débit est donc  $\delta_{Q_m} = \pm 1,3 \cdot 10^{-10}$  kg/s, ou encore  $\sigma_{Q_m} = 4,3 \cdot 10^{-11}$  kg/s.

## D.3 LVDT

### D.3.1 Principe de fonctionnement

Les capteurs de type LVDT (pour Linear Variable Differential Transformer, cf. fig. D.4) sont composés de deux jeux de bobines coaxiales, à l'intérieur desquelles peut se déplacer librement un noyau en matériaux ferromagnétique. La bobine centrale est soumise à une tension alternative (typiquement 5V d'amplitude à  $f_{exc} = 1$  kHz), et constitue le circuit primaire. Elle induit un champ magnétique dans le noyau, qui induit en retour un courant dans les deux bobines extérieures réceptrices. Elles constituent le circuit secondaire. Les amplitudes des tensions aux bornes de chacune d'elles varient linéairement avec la position du noyau si la largeur de chaque bobine et l'amplitude en déplacement sont petites devant la longueur du noyau. Deux diodes permettent de couper la moitié positive des signaux individuels, qui sont bloqués pendant une demi période d'excitation grâce aux condensateurs (aux décroissances du déchargement près). Pour une position fixe du noyau, le signal de sortie est donc constant avec un bruit d'amplitude relative inférieure à  $1 - e^{-1/f_{exc} \cdot RC}$  et de fréquence égale à  $f_{exc}$ .



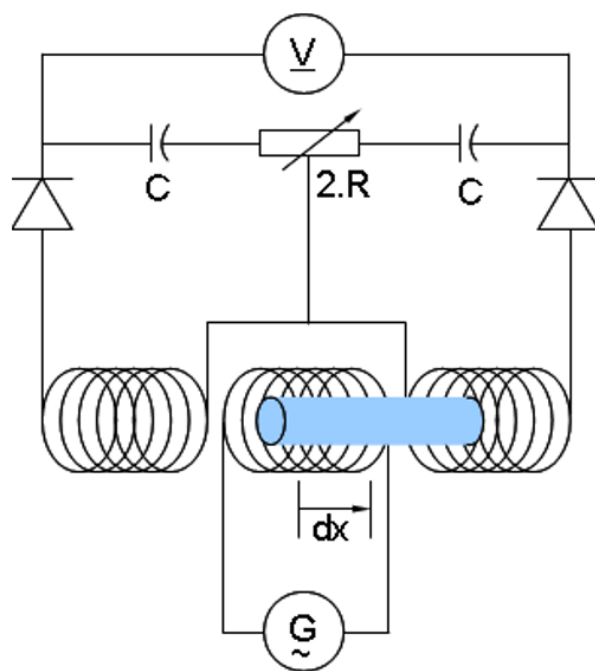


FIGURE D.4 – Schéma de principe d'un capteur LVDT et de son conditionnement

### D.3.2 Etalonnage statique

Le capteur est placé verticalement avec un fil à plomb, devant le cathétomètre. Une référence d'altitude  $Z_{ref}$  est prise lorsque la tige est intégralement rentrée, puis la différence d'altitude  $Z^+ - Z_{ref}$  en fonction de la tension de sortie est enregistrée (fig. D.5). Seule la partie linéaire au centre est utilisée. Comme pour le capteur de pression, une régression linéaire est effectuée. L'erreur de parallélisme de la colonne du cathétomètre et du LVDT peut être estimée à  $5^\circ$ , soit une erreur sur la pente de la courbe d'étalonnage inférieure à  $4/1000$ .

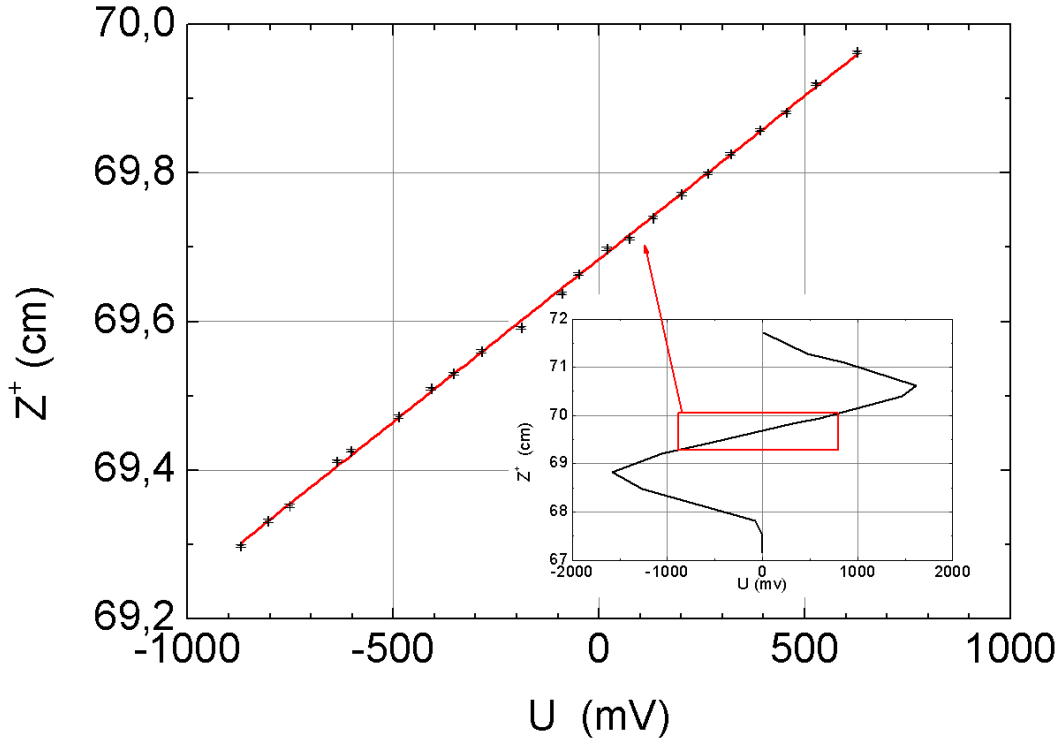


FIGURE D.5 – Courbe d'étalonnage statique du capteur LVDT

### D.3.3 Etalonnage dynamique

Le montage est représenté fig. C.5. Nous utilisons le dispositif expérimental de la détermination par analyse harmonique, muni du pot vibrant. Le piston et la partie hydrodynamique ont été retirés.

Un rayon laser divergent plat (B) est envoyé sur un miroir fixé au pot vibrant (C). Il passe à travers une fente (D) (large devant la longueur d'onde pour éviter la diffraction), de manière à obtenir un balayage des bords du faisceau lorsque le miroir se déplace linéairement. La fente est réalisée avec deux lames de rasoir, de manière à obtenir une image nette sur les extrémités du faisceau. Un écran blanc (E) est à 3m de (D). La variation de position du bord du faisceau sur l'écran  $L(x_0, \omega)$  traduit la variation de position du pot vibrant. La courbe  $L(x_0, \omega = 2\pi.1)$  est acquise préalablement (cf. fig. D.6), ce qui permet de tenir compte de tous les mésalignements éventuels. Le signal donné par le capteur LVDT,  $s(t) = \tilde{s}_0.e^{j.\omega t}$ , est enregistré en même temps, ce qui nous donne sa réponse aux basses fréquences. Nous normalisons par la suite sa réponse

dynamique par sa réponse aux basses fréquences. En supposant que le temps du parcours du faisceau est quasiment nul, le gain du capteur est estimé en comparant l'atténuation en dynamique  $|\tilde{u}_O(\omega)|$  avec la largeur balayée sur l'écran.

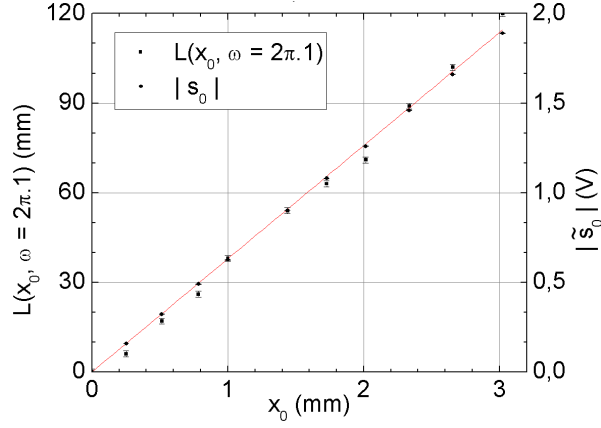


FIGURE D.6 – Linéarité du LVDT et du déplacement du bord du faisceau laser sur l'écran

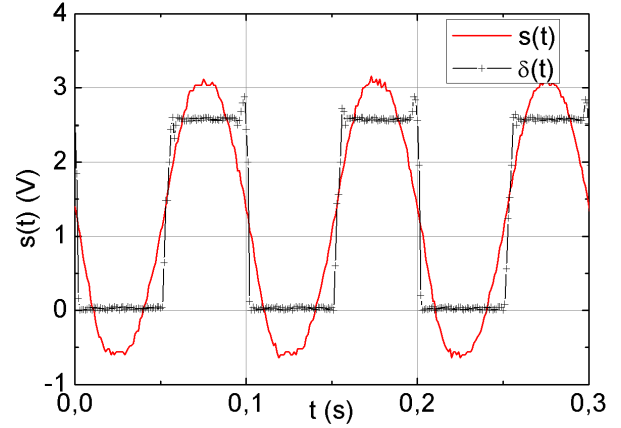


FIGURE D.7 – Mesure de la phase du LVDT par rapport à celle du phototransistor (ici à 10 Hz)

Un second miroir est placé en F, de manière à ce que l'autre bord du faisceau le tangente lorsque le pot vibrant est en position de repos ( $x = 0$ ). Il ne réfléchit donc qu'une moitié du signal. Une lentille (G) permet de concentrer la partie passante sur un phototransistor (H) qui fonctionne en régime saturé. Un signal crnelé est obtenu, contenant la phase du signal lumineux. Comme précédemment, la phase du signal lumineux est calée par rapport à celle du LVDT aux basses fréquences, de manière à tenir compte des mésalignements (cf. fig. D.7). Comme le temps de réponse du phototransistor est de l'ordre de 100 ns, nous pouvons supposer que sa fonction de transfert est constante.

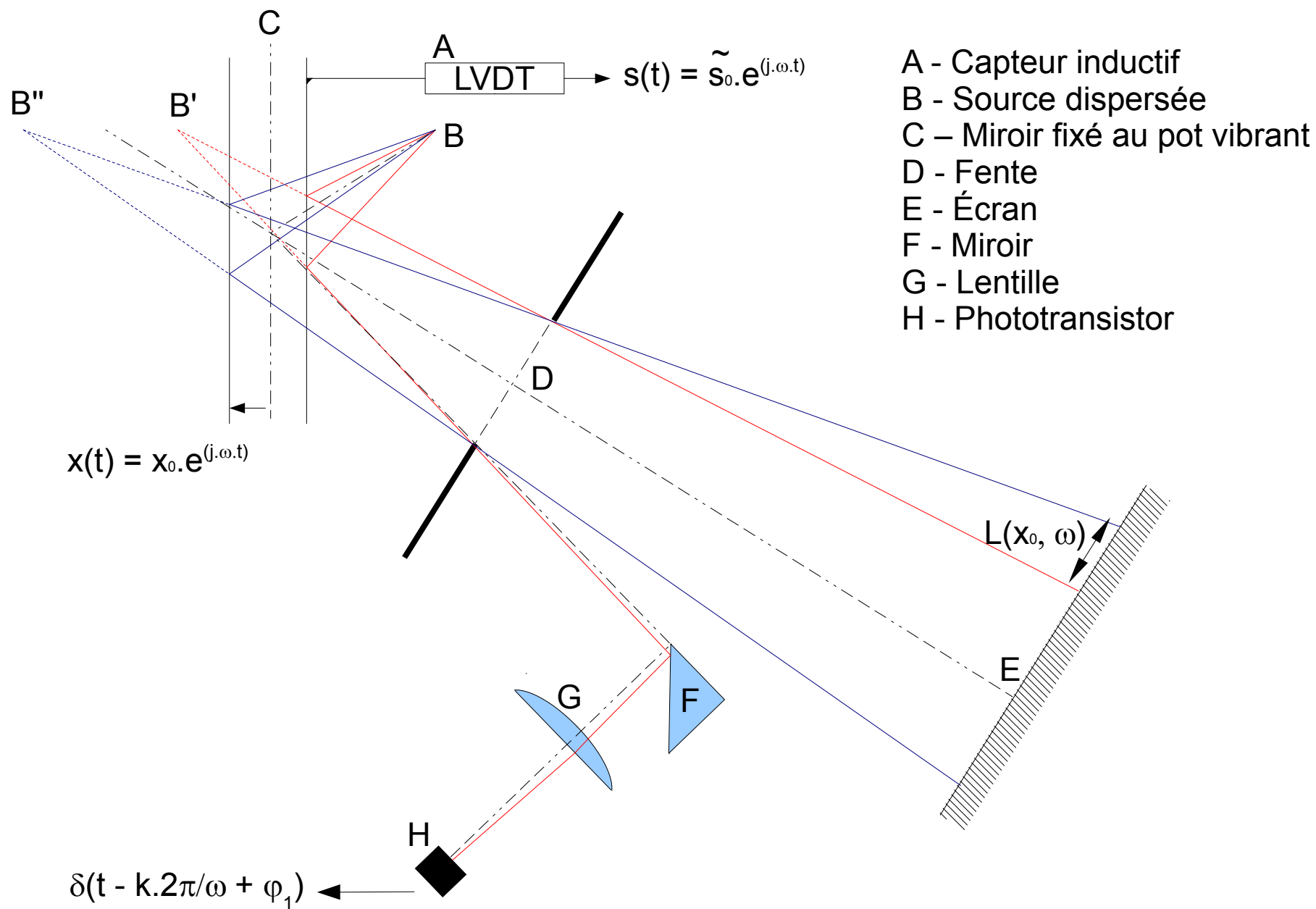


Figure C.5 : dispositif d'étalonnage dynamique du capteur LVDT

## **DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORES D'UN MILIEU POREUX PAR L'INJECTION D'UN FLUIDE A SEUIL OU ANALYSE HARMONIQUE**

**RESUME :** Deux approches pour caractériser les milieux poreux en terme de distribution de taille de pores (DTP) sont développées au sein de l'équipe ECPS. Ce travail a pour but de confirmer expérimentalement leurs validités. A l'instar des autres méthodes utilisant l'intrusion du mercure, l'adsorption isotherme ou la thermoporosimétrie, la première méthode consiste à utiliser un fluide à seuil d'écoulement. En effet, l'utilisation de l'écoulement d'un fluide à seuil de type Herschel-Bulkley, au travers d'un poreux, en fonction du gradient de pression permet (en utilisant les solutions analytique et numérique du problème inverse) de déterminer la fonction de distribution de la taille de pores. La seconde méthode utilise l'admittance complexe d'un milieu poreux, mesurée à partir de la réponse en débit à une sollicitation harmonique du gradient de pression. Comme la fréquence de la sollicitation est reliée aux rayons des pores par le biais de la profondeur de pénétration hydrodynamique, l'admittance permet de retrouver la distribution de taille de pores par la résolution numérique du problème inverse associé. Ces deux techniques sont basées sur le modèle de faisceaux de capillaires parallèles employé dans la plupart des autres études qui traitent du même problème. Nos expériences s'appuient sur des milieux poreux calibrés. L'application de ces techniques aux milieux poreux réels se fait actuellement en collaboration avec le TREFLE de Bordeaux. Les résultats expérimentaux obtenus affirment clairement la validité et l'applicabilité de ces deux méthodes pour la caractérisation de la DTP. Il est désormais envisageable de les transférer pour un usage industriel.

**Mots clés :** Milieux poreux, réseau percolant, distribution de taille de pores, méthode inverse, fluide à seuil, analyse harmonique

### **EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION OF PORE SIZE DISTRIBUTION OF POROUS MEDIA, USING YIELD-STRESS FLUID FLOW OR HARMONIC ANALYSIS**

**ABSTRACT :** Two approaches to characterize porous media in terms of pore size distribution (PSD) are developed within our ECPS team. The aim of this study is to experimentally confirm their validity. Like the other methods using mercury intrusion, adsorption isotherm or thermoporometry, the first method consists in the use of a fluid flow threshold. Indeed, the use of flow of a yield-stress fluid like those of Herschel-Bulkley's, through a porous media, versus the pressure gradient, permits (using the analytical and numerical solutions of the inverse problem) to determine the distribution function of its PSD. The second method uses the complex admittance of a porous medium, measured from the flow rate response to an harmonic pressure gradient. As the frequency of the sollicitation is related to the pore radius through the hydrodynamic penetration depth, the admittance allows to determine the PSD using numerical solution of the associated inverse problem. Both techniques are based on the parallel capillaries bundle model, as used in most of similar studies. Our experiments use calibrated porous media. The application of these techniques to real porous media is currently lead in collaboration with the TREFLE (Bordeaux). Our experimental results clearly confirm the validity and the applicability of these methods for the characterization of the PSD. It is now possible to transfer them for an industrial use.

**Keywords :** Porous media, percolating network, pore size distribution, inverse problem, yield-stress fluid, harmonic analysis

